

TC
ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TİNKALDEN BORAKS PENTAHİDRAT ÜRETİMİ

Mücahit UĞUR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2015

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Mücahit Uğur tarafından hazırlanan ‘‘**Tinkal den Boraks Pentahidrat Üretimi**’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Üye: Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

Üye: Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Sezgin ÖZDEN

Enstitü Müdürü

.../.../201

Kontrol edilmiştir.

Yunus Tuğberk SANALP

Bilgisayar İşletmeni

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TINKALDEN BORAKS PENTAHİDRAT ÜRETİMİ

Mücahit UĞUR

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM

Tüvanan tinkal cevheri yapısında tinkal yanında kil, kalsit, dolomit, ve çok az olmak üzere üleksit, probertit ve kolemanit gibi mineralleri içermektedir. Üretim esnasında en önemli sorun elde edilen ürünlerin safsızlık değerleridir. Tinkalin 90-93°C de suda veya zayıf boraks çözeltisinde çözünmesiyle elde edilen çözeltilerde karşılaşılabilen safsızlıklar Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , SO_4^{-2} ve Cl^- dür. Bu safsızlıklardan Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 in mevcudiyeti kristalizasyonu da olumsuz etkilemektedir. Ca^{+2} safsızlığı aynı zamanda üretim sisteminde probertit oluşumuna neden olmakta ve kristallenme esnasında ve zayıf çözeltide probertit oluşmaktadır. Bu oluşum kristallerde Ca^{+2} safsızlığının artmasına, zayıf çözeltinin geçtiği borularda probertit çökmesi dolayısıyla tıkanmalara ve prosesin durmasına yol açmaktadır.

Burada sunulan çalışma üç kısımdan oluşmaktadır:

- 1- Tüvanan tinkal içerisinde bulunan kil, dolomit, kalsit, kolemanit, üleksit ve probertit gibi minerallerin boraks çözeltilerinde çözünme davranışlarının incelenmesi,
2. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerden ve tüvanan tinkalden elde edilen çözeltilerden kalsiyumun giderilmesine yönelik çalışmalar
3. Tüvanan tinkalde Ca giderimine yönelik yapılan çalışmalar

Tinkal içerisinde bulunabilen minerallerin 90°C de doymuş boraks çözeltilerinde önemli miktarlarda çözündüğü, ancak ilerleyen sürelerde azalma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Azalan kalsiyumun probertit olarak çöktüğü düşünülmektedir.

Bu çalışmada probertit çökmesini önlemek için kalsiyumun borax çözeltilerinden giderilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla sentetik olarak hazırlanmış kalsiyum içeren boraks çözeltileri ve tinkalden elde edilen kalsiyum içerikli boraks çözeltileri kullanılarak Na_2CO_3 ile yapılan çalışmalarda kalsiyumun etkilenmediği, ama dolomit, kalsit ve probertitin kalsiyumu azaltıcı etki yaptığı, en etkili kalsiyum gidericisinin ise probertit olduğu tespit edilmiştir.

2015, 125 Sayfa

ANAHTAR KELİMELEER: Tinkal, boraks pentahidrat, safsızlıklar, kalsiyum giderimi

ABSTRACT

MS Thesis

BORAX PENTAHYDRATE PRODUCTION FROM TINCAL

Mücahit UĞUR

Çankırı Karatekin University
Institute of Science and Technology
Chemical Engineering Department
Advisor: Prof. Dr. Mehmet Muhtar Kocakerim

Raw tincal ore contains calcite, dolomite, and very few of minerals such as probertite, colemanite and ulexite, in addition to clay minerals. The most important problem is impurities in the products obtained are during production. Impurities that can be encountered are Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , SO_4^{-2} and Cl^- when tuvenane tincal dissolves in water or weak borax solutions at 90-93°C. The presences of Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 impurities have negatively an effect on crystallization. Ca^{+2} impurity also causes probertite formation in process and probertite forms in crystallizer during crystallization and in weak solutions. This formation causes increase in Ca^{2+} impurity in crystals and plugging in the pipes, which leads to blockage and stop the process.

Presented study consists of three parts:

1. Investigation of dissolution behavior of minerals such as clay, dolomite, calcite, colemanite, ulexite and probertite contained in raw tincal.
- 2-Studies about removing Ca^{2+} from Ca^{2+} containing borax solutions prepared synthetically and raw tincal solutions.
3. Studies on raw tincal.

It has been determined that minerals which may be presence in tincal dissolve in important extent in saturated borax solutions at 90°C, but these solubilities show an decreasing tendency in advanced times. Decreasing Ca^{2+} precipitates as probertite.

In this study, in order to prevent precipitation of probertite has been investigated removing Ca^{2+} from borax solutions It has been determined in experiments realised for this purpose that addition of Na_2CO_3 was affected in studies which was carried out with Ca^{2+} containing borax solutions prepared synthetically and borax solutions prepared from raw tincal, but, addition of calcite, dolomite and probe rtite in stead of Na_2CO_3 is effect, the most effective Ca^{2+} remover is probertite.

2015, 125 Pages

KEYWORDS: Tincal, borax pentahydrate, impurities, calcium removing

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bor Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginliklerinden biridir. Bugünkü verilere Dünya bor rezervlerinin %72 si Türkiye'de bulunmakta olup ticari öneme sahip olan cevherler tinkal, kolemanit ve üleksittir. Tinkal 90-93°C de çözünmesi ve elde edilen berrak çözeltiden sodyum pentaborat ve sodyum dekaborat elde edilmektedir.

Bu çalışmada tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretiminde reaksiyon mekanizmaları incelenmekte, üründeki safsızlıkların kaynakları belirlenmesi ve bu safsızlıkların giderilmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada tinkalden boraks pentahidrat üretimi esnasında çözeltiye geçen safsızlıkların kaynakları ve çözeltiye geçme mekanizmaları, berrak çözeltiden oluşan probertitin oluşum mekanizması ile probertit oluşumunu engellemek için çözeltiden Ca^{+2} u gidermek amacıyla yapılan çalışmalar verilmiştir.

Sonuç itibariyle tüvanan tinkalden boraks pentahidrat üretiminde kalsiyum bertaraf edici önerilerde bulunulmuş, en önemli sorunlardan birini oluşturan probertit çökmesi önlenmiştir.

Yüksek lisans çalışmam esnasında gösterdiği ilgi, alaka, değerli bilgi ve görüşleriyle her daim bana ışık tutan Sayın Hocam Prof Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM' E sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneysel çalışmalarımı Eti Maden AR-GE laboratuvarında gerçekleştirmeme imkân sağlayan başta Eti Maden Genel Müdür'ü Dr.Orhan Yılmaz'a, Eti Maden Teknoloji Geliştirme Daire Başkanlığına teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışma süresince ham madde temininden deney sistem düzeneği aksaklıklarının giderilmesi kadar birçok konuda yardımlarını eksiltmeyen Eti Maden AR-GE çalışanları Bilal Şentürk, Fazlı Cabbar Metin ve Ömer İplikçioğluna teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca bana güvenip her türlü desteğini eksiltmeyen aileme de sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Mücahit UĞUR

Çankırı, Aralık 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Bor Üretiminin Tarihçesi.....	3
2.1.1 Türkiye’de bor madeninin üretilmesinin tarihçesi.....	3
2.2 Bor elementinin tabiatta bulunuşu ve özellikleri	6
2.2.1 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	8
2.2.2 Bor elementinin kristal yapısı.....	10
2.3 Ticari Bor Mineralleri.....	10
2.3.1 Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2 \text{O}$).....	12
2.3.2 Kernit ($\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2 \text{O}$).....	12
2.3.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2 \text{O}$) $\text{Na}_2 \text{B}_4$	13
2.3.4 Kolemanit ($\text{Ca}_2 \text{B}_6 \text{O}_{11} \cdot \text{H}_2 \text{O}$).....	14
2.3.5 Probertit ($\text{NaCaB}_5 \text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2 \text{O}$)	14
2.3.6 Pandermit ($\text{Ca}_2 \text{B}_{10} \text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2 \text{O}$).....	15
2.3.7 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6 \text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2 \text{O}$)	15
2.4 Bor Bileşikleri Kullanım Alanları.....	16
2.4.1 Savunma sanayi	18
2.4.2 Cam sanayi.....	18
2.4.3 Cam elyafı.....	18
2.4.4 Optik cam Elyafı.....	19
2.4.5 Seramik sanayi.....	19
2.4.6 Temizletme ve beyazlatma sanayi.....	20
2.4.7 Yanmayı Önleyici (geciktirici) maddeler.....	20
2.4.8 Tarım.....	20
2.4.9 Metalürji.....	21

2.4.10 Nükleer uygulamalar.....	21
2.4.11 Yakıt.....	22
2.4.12 Sağlık	22
2.4.13 Diğer kullanım alanları.....	22
2.5 Türkiye Bor Rezervleri	23
2.6 Sodyum Boratlar Hakkında Genel Bilgiler.....	24
2.6.1 Boraks dekahidrat (sodyum tetraborat dekahidrat)	28
2.6.2 Boraks pentahidrat (sodyum tetraborat pentahidrat).....	29
2.6.3 Tinkal cevherinin yapısı	30
2.6.4 Tinkalden boraks pentahidrat ve boraks dekahidratın üretilmesi	32
2.6.5 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat üretiminde karşılaşılan sorunlar....	35
2.7 Konu ile ilgili Olarak Yapılmış Çalışmaların Özeti.....	38
3. MATERYAL VE METOT	40
3.1 Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu.....	40
3.2 Materyallerin Temini	45
3.3 Deneysel Sistem.....	46
3.4 Elde Edilen Çözelti ve Kristallerde Yapılan Analizler.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1 Tinkal Çözeltilerinde Safsızlığa Neden Olabilen Minerallerin Boraks Çözeltilerinde Çözünme Davranışlarının İncelenmesi	51
4.1.1 Dolomitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı	52
4.1.2 Üleksitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı.....	56
4.1.3 Kolemanitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı	58
4.1.4 Kalsitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı	59
4.1.5 Kilin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı.....	61
4.1.6 Probertitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı	63
4.2 Sentetik Olarak Hazırlanan Çözeltilerde Çözeltilerden Kalsiyumun Giderilmesine Yönelik Çalışmalar	64
4.2.1 Sodyum karbonatla kalsiyum giderimi çalışmaları	64
4.2.2 Kalsitin kalsiyum giderimine etkisi.....	65
4.2.3 Dolomitin kalsiyum giderimine etkisi	65

4.2.4 Probertitin sentetik boraks çözeltisinde kalsiyum giderimine etkisinin optimizasyonu.....	66
4.3 Tinkalden elde edilen boraks çözeltileriyle çalışma.....	75
4.3.1 Tinkal çözeltisiyle 4 parametrelili optimizasyon çalışması	75
4.3.2 Tinkal çözeltisiyle 3 parametrelili optimizasyon çalışması	85
4.4 Tüvenan Tinkalle Yapılan Çalışmalar	92
4.4.1 Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünmesi	93
4.4.2 Sodyum karbonatla çalışmalar.....	95
4.4.3 Kalsitle tinkal çözeltilerinden kalsiyum giderimi	97
4.4.4 Probertitle tinkal çözeltilerinden kalsiyum giderimi	99
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	101
5.1 Tinkal Çözeltilerinde Safsızlığa Neden Olabilen Minerallerin Boraks Çözelti lerinde Çözünme Davranışlarının İncelenmesi	103
5.2 Sentetik olarak Hazırlanan Çözeltilerden ve Tüvenan Tinkalden Elde Edilen Çözeltilerden Kalsiyumun Giderilmesine Yönelik Çalışmalar	104
5.3 Tüvenan Tinkalle Yapılan Çalışmalar	105
5.3.1 Tüvenan tinkalin doğrudan çözünmesi	105
5.3.2 Tüvenan tinkalin Na ₂ CO ₃ ile birlikte çözünmesi	105
5.3.3 Kalsitle kalsiyum giderimi	105
5.3.4 Probertitle kalsiyum giderimi	106
KAYNAKLAR	107
EKLER	110
Ek-1	111
ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1 1890 da Sultan çayır bor ocağından pandemit taşınırken	4
Şekil 2. 2 1970-2013 arası Türkiye bor üretim miktarı B_2O_3 (bin ton).....	6
Şekil 2. 3 Bor elementinin kristal yapısı.....	9
Şekil 2. 4 Boraks (Tinkal) ($NaO.B_2O_3.10H_2O$).....	12
Şekil 2. 5 Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7.4H_2O$).....	13
Şekil 2. 6 Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$).....	13
Şekil 2. 7 Kolemanit ($CaB_6O_{11}.5H_2O$).....	14
Şekil 2. 8 Probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$).....	15
Şekil 2. 9 Pandemit ($Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$).....	15
Şekil 2. 10 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$).....	16
Şekil 2. 11 Bor bileşikleri kullanım alan yüzdeleri.....	17
Şekil 2. 12 Bor bileşiklerinin kullanım alanları.....	17
Şekil 2. 13 Türkiye bor minerallerinin çıkarıldığı başlıca yerler.....	24
Şekil 2. 14 Boraks hidratların çözünürlük – sıcaklık eğrileri.....	27
Şekil 2. 15 $Na_2O - B_2O_3 - H_2O$ sistemi için çözünürlük izotermi.....	28
Şekil 2. 16 Tinkal konsantresinden boraks penta ve boraks deka üretiminin basitleştirilmiş akım şeması.....	34
Şekil 3. 1 Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği.....	47
Şekil 3. 2 Mannitolun borik asit ile etkileşimi.....	49
Şekil 4. 1 Dolomitin $90^\circ C$ de %2,5 $Na_2B_4O_7$ çözeltilerinde çözünme davranışı.....	53
Şekil 4. 2 Dolomitin $90^\circ C$ de %5 $Na_2B_4O_7$ çözeltilerinde çözünme davranışı.....	53
Şekil 4. 3 Dolomitin $90^\circ C$ de %13,56 $Na_2B_4O_7$ çözeltilerinde çözünme davranışı.....	54

Şekil 4. 4 Dolomitin 90° C de %20 Na ₂ B ₄ O ₇ çözeltilerinde çözünme davranışı.....	54
Şekil 4. 5 Dolomitin 90° C de %28 Na ₂ B ₄ O ₇ çözeltilerinde çözünme davranışı.....	55
Şekil 4. 6 Değişik sıcaklıklarda %13,56 Na ₂ B ₄ O ₇ çözeltilerinde dolomitin çözünme davranışı.....	56
Şekil 4. 7 Değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlardaki boraks çözeltilerinde üleksitin çözünürlüğü.....	57
Şekil 4. 8 Değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlardaki boraks çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğü.....	59
Şekil 4. 9 Değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlardaki boraks çözeltilerinde kalsitin çözünürlüğü.....	60
Şekil 4. 10 Değişik sıcaklık ve boraks konsantrasyonlarında kildeki Ca'ın çözünme davranışı.....	62
Şekil 4. 11 Değişik sıcaklık ve boraks konsantrasyonlarında kildeki Mg'ın çözünme davranışı.....	62
Şekil 4. 12 Probertitin değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarındaki boraks çözeltilerinde çözünme davranışı.....	62
Şekil 4. 13 Filtre por boyutunun Ca giderimine etkisi.....	69
Şekil 4. 14 Karıştırma süresinin Ca giderimine etkisi.....	70
Şekil 4. 15 Katyonik sürfaktantın Ca giderimine etkisi.....	70
Şekil 4. 16 Probertit miktarının Ca giderimine etkisi.....	71
Şekil 4. 17 Tinkal çözeltilerinde kalsiyum gideriminde filtre por boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi.....	73
Şekil 4. 18 Sentetik boraks çözeltilerde kalsiyum gideriminde karıştırma süresinin performans istatistiği üzerine etkisi.....	73
Şekil 4. 19 Sentetik boraks çözeltilerde kalsiyum gideriminde katyonik sürfaktantın performans istatistiği üzerine etkisi.....	74
Şekil 4. 20 Sentetik boraks çözeltilerde kalsiyum gideriminde probertit miktarının performans istatistiği üzerine etkisi.....	74
Şekil 4. 21 Filtre por boyutunun Ca giderimine etkisi.....	79
Şekil 4. 22 Karıştırma süresinin Ca giderimine etkisi.....	79
Şekil 4. 23 Katyonik sürfaktantın Ca giderimine etkisi.....	80
Şekil 4. 24 Probertit miktarının Ca giderimine etkisi	80

Şekil 4. 25 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde filtre por boyutunun performans istatîği üzerine etkisi	83
Şekil 4. 26 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde karıştırma süresinin performans istatîği üzerine etkisi	83
Şekil 4. 27 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde katyonik sürfaktantın performans istatîği üzerine etkisi	84
Şekil 4. 28 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde probertit miktarının performans istatîği üzerine etkisi.....	84
Şekil 4. 29 Karıştırma süresinin Ca giderimine etkisi.....	88
Şekil 4. 30 Katyonik sürfaktantın Ca giderimine etkisi.....	88
Şekil 4. 31 Probertit miktarının Ca giderimine etkisi.....	89
Şekil 4. 32 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde karıştırma süresinin performans istatîği üzerine etkisi.....	91
Şekil 4. 33 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde katyonik sürfaktantın performans istatîği üzerine etkisi.....	91
Şekil 4. 34 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde probertit miktarının performans istatîği üzerine etkisi.....	92
Şekil 4. 35 Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünmesiyle elde edilen kristalin mikrofotografı.....	95
Şekil 4. 36 Sodyum karbonat kullanılarak yapılan 1 nolu denemede elde edilen kristalin mikrofotografı.....	96
Şekil 4. 37 Sodyum karbonat kullanılarak yapılan 2 nolu denemede elde edilen kristalin mikrofotografı.....	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Bor elementinin fiziksel özelliği.....	9
Çizelge 2. 2 Bor elementinin kimyasal özelliği.....	9
Çizelge 2. 3 Ticari bor mineralleri ve özellikleri.....	11
Çizelge 2. 4 Türkiye bor rezervleri dağılımı ve miktarları (B ₂ O ₃ bazında).....	24
Çizelge 2. 5 Boraks hidratların sudaki çözünürlükleri.....	26
Çizelge 2. 6 Boraks pentahidratın organik çözücülerde çözünürlüğü.....	29
Çizelge 2. 7 Boraks dekahidratın organik çözücülerde çözünürlüğü.....	30
Çizelge 2. 8 Türkiye bor minerallerinin rezerv miktarları.....	31
Çizelge 2. 9 Tinkaldeki killerin kimyasal analizi.....	32
Çizelge 2.10 Kırka Bor İşletmesinde boraks pentahidrat üretimde yapılan bazı analiz örnekleri.....	36
Çizelge 2. 11 Bandırma İşletmesinde boraks pentahidrat üretimde yapılan bazı analiz örnekleri.....	37
Çizelge 3. 1 Çalışmalarda kullanılan tüvenan tinkalin kimyasal analizi.....	46
Çizelge 4. 1 Bazı minerallerin 25°C de sudaki çözünürlükleri.....	52
Çizelge 4. 2 %28 Na ₂ B ₄ O ₇ içeren tinkal çözeltilerinden Na ₂ CO ₃ ile kalsiyum giderme sonuçları.....	64
Çizelge 4. 3 Na ₂ CO ₃ içeren %28 Na ₂ B ₄ O ₇ çözeltilerinde kalsitin kalsiyum giderimine etkisi.....	65
Çizelge 4. 4 %28 Na ₂ B ₄ O ₇ içeren tinkal çözeltilerinden dolomit ile kalsiyum giderme sonuçları.....	66
Çizelge 4. 5 Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	67
Çizelge 4. 6 Sentetik çözeltilerden Ca ⁺² giderimi için deney planı ve sonuçları.....	68
Çizelge 4. 7 Ca giderimi için marjinal ortalama değerler.....	69
Çizelge 4. 8 Sentetik çözeltide kalsiyum giderimi varyans için varyans analizi.....	71
Çizelge 4. 9 Sentetik boraks çözeltilerinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği değerleri.....	72
Çizelge 4. 10 Sentetik olarak hazırlanmış kalsiyum içeren boraks çözeltileriyle probertitin kalsiyum giderimine ait gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı değerleri.....	75

Çizelge 4. 11 Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	76
Çizelge 4. 12 Tüvenan tinkalden hazırlanmış çözeltilerden Ca^{+2} giderimi için deney planı.....	77
Çizelge 4. 13 Ca giderimi için marjinal ortalama değerler.....	78
Çizelge 4. 14 Tinkal çözeltisinde kalsiyum giderimi için varyans analizi.....	81
Çizelge 4. 15 Sentetik boraks çözeltilerinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği değerleri.....	82
Çizelge 4. 16 Sentetik olarak hazırlanmış kalsiyum içeren boraks çözeltileriyle probertitin kalsiyum giderimine ait gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı değerleri.....	85
Çizelge 4. 17 Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	86
Çizelge 4. 18 Tüvenan tinkalden hazırlanmış çözeltilerden Ca^{+2} giderimi için deney planı(Üç parametrelî).....	86
Çizelge 4. 19 Ca giderimi için marjinal ortalama değerler.....	87
Çizelge 4. 20 Tinkal çözeltisinde kalsiyum giderimi varyans için varyans analizi.....	89
Çizelge 4. 21 Tinkal çözeltilerinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği değerleri.....	90
Çizelge 4.22 Kalsiyum içeren boraks çözeltileriyle probertitin kalsiyum giderimine ait gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı değerleri.....	93
Çizelge 4. 23 Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünmesiyle elde edilen kristal ve çözeltilerin analizi.....	94
Çizelge 4. 24 Tüvenan tinkalden kalsiyum giderimine sodyum karbonat etkisi.....	96
Çizelge 4. 25 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat elde edilmesinde kalsit kullanarak kalsiyum giderilmesi.....	98
Çizelge 4. 26 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat elde edilmesinde probertite karıştırma aşamasında deneysel şartlar.....	99
Çizelge 4. 27 Optimum şartlarda tüvenan tinkalden elde edilen çözelti ve kristal analizi.....	100

1.GİRİŞ

Bor madenleri giderek ÷lkemizde ve dñnyada bñyñk ÷nem kazanmaya başlamıştır. ÷lkemizin dñnya bor rezervlerinin % 72 ine sahip olması nedeniyle, bilim ve endñstri çevresinin ilgisini çekmektedir. 21. yñzyılın madeni olarak da adlandırılan bor mineralleri cam endñstrisinden, sabun ve deterjanlara, gñbre ve tarımsal ilaçlardan aleve dayanıklı malzemelere, elektronik, yñksek enerji yakıtı ve nñkleer uygulamalar gibi çok farklı sektñrlerde 500 çeşide ulaşan endñstriyel ÷rñnler ile sanayinin pek çok alanında kullanılmaktadır(Bor sempozyumu Haziran, 2002).

Ayrıca alternatif yakıt olarak kullanılmasının da gñndeme gelmesiyle birlikte, konunun endñstriyel ve ekonomik değeri artmaktadır(Bor sempozyumu Haziran, 2002).

Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektñr ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknø-ekonomik” unsur haline gelmiştir. ÷lkemizin sahip olduğu bor yatakları zenginliği gñz önñnde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gereği açıkça gñr÷lmektedir(kimya sanayi özel ihtisas komisyonu bor çalışma grubu raporu,2006).

Bor hakkında yapılan araştırmalar, bor bileşiklerinin yñksek teknolojikli ÷rñnlerde yeni kullanım alanlarını keşfetmesi, bor madeni gelecekte petrol gibi ÷zerinde uluslararası mñcadelelerinin yaşandığı bir ÷rñn konumuna getirebilecektir. ÷lkemiz, bir yandan geleneksel bor kimyasallarında istikrarlı bñyñrken, bor ihracatımızda konsantre ÷rñnlerin payı azalırken, katma değeri yñksek olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ÷rñnler sñrekli artmaktadır.

Ülkemizde üretilen bor cevherlerinden olan tinkalin sıcak suda çözülmesi ve daha sonra kristallendirilmesiyle boraks pentahidrat üretilmektedir. Boraks pentahidrat üretimi kompleks olmamasına rağmen cevherdeki safsızlıklardan dolayı hem kristalizasyon olumsuz etkilenmekte ve hem de probertit çökmesiyle üründe safsızlıklar oluşmaktadır. Bu durumda ürün kalite ve safsızlığını etkilemektedir.

Bu çalışmada tinkal cevherinden boraks pentahidrat üretimi yapılırken tinkal cevherinde bulunan kalsiyum, magnezyum, SiO_2 içerikli mineraller (kil, dolomit, kalsit, üleksit, kolemanit vs.) boraks ürününde özellikle Ca, Mg, SiO_2 safsızlıkların artmasına neden olmaktadır. Buda boraks ürününde hem safsızlık açısından ve hem de kristal boyut ve şekli açısından kalitenin bozulmasına neden olmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında safsızlıkların sıcaklık, zaman ve boraks konsantrasyonuna bağlı olarak hangi mineralden, hangi çözünme şartlarında ve ne oranda çözeltiliye geçtiği, bu minerallerin boraks çözeltililerindeki çözünme davranışlarını incelenerek tespit edilmiştir.

Çalışmaların ikinci ve üçüncü aşamalarında ise boraks çözeltilerine geçen safsızlıkları gidermek için çeşitli kimyasalların ve minerallerin etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Bor Üretiminin Tarihçesi

Bor ve türevleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakılınca, bor tuzlarının 4 bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapılmıştır (<http://www.etimaden.gov.tr>, 2015; <http://www.boren.gov.tr>,2015).

Modern bor sanayisi, 13. yy' da Marco Polo tarafından Tibet' ten Avrupa' ya getirilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani yöresinde sıcak su kaynaklarında Sassolit tespit edilmiştir. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. 1852' de Şili' de endüstriyel olarak ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların tespit edilerek işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor ihtiyacını karşılayan birinci ülke haline gelmiştir(Korucu 2010).

Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir(Korucu 2010).

2.1.1 Türkiye'de bor madeninin üretilmesinin tarihçesi

Türkiye'deki bor madenlerinin Doğu Roma İmparatorluğu devrinden beri bilinmekte ve kullanılmakta olduğu tahmin edilmektedir. İlk bor minerali yataklarına Balıkesir İli-Susurluk ilçesinin Sultan çayırı bölgesinde rastlanmıştır. Cevher, bir kalsiyum tuzu olup Pandermit olarak uzun süre yabancı şirketler tarafından işletilmiştir. Esasen bu saha 13

ve 14. Yüzyıllarda Romalılar tarafından işletilmiş bir sahadır. Bu pandermitin işletilmesi için 1856 yılında Sultandan 37 dönüm arazi üzerine “alçıtışı” madeni çıkarmak üzere 20 sene süreli işletme izni alınmış ve çıkarılan cevherler develerle Bandırma Limanına taşınmıştır (Şekil 2. 1)(<http://www.boren.gov.tr,2015>).



Şekil 2. 1 1890 da Sultan çayır bor ocağından pandermite taşınırken ([http:// www.etimaden.gov.tr,2015](http://www.etimaden.gov.tr,2015))

Bor Osmanlı döneminde yabancı firmalar tarafından “ALÇITAŞI” olarak işletilmiştir. 1861 yılında ilk "Maadin Nizamnamesi" çıkarılarak bu nizamname hükümlerine uygun bir şekilde 1865 yılında Fransız "Desmazures" şirketine Boraks Madeni İşletme imtiyazı verilmiştir. 1887'de Boraks Consolidated Ltd. İngiliz şirketi bu bölgeye yerleşmiş ve 1958'e kadar da işletme imtiyazı olarak faaliyetine devam etmiştir([http:// www.etimaden.gov.tr,2015](http://www.etimaden.gov.tr,2015);<http://www.boren.gov.tr,2015>).

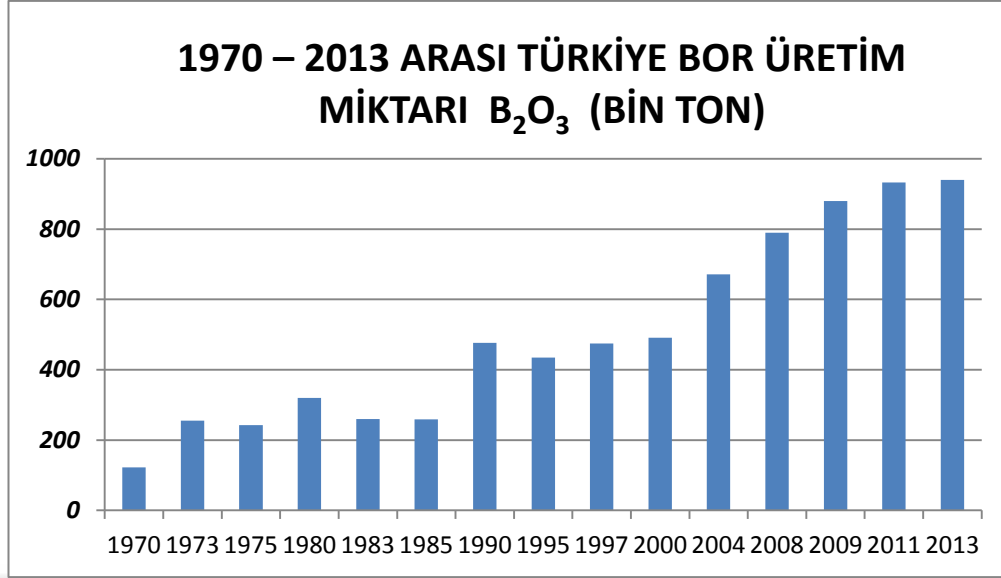
Borax Consolidated 1951 yılında 11.000 ton'a yakın ihracat yapsa da 1954 yılında bor cevherinin tükendiğini iddia ederek, Sultan çayırı bor ocağını kapatmıştır. Fakat Paşalar' daki düşük tenörlü cevher satışı 1961 yılına kadar sürdürmüştür. 14 Haziran 1935 tarihinde kurulan Etibank da bor madenleri ile araştırmaya başlamıştır (Kandilcik 2013).

1927' ye kadar 624 yabancı şirkete imtiyaz verilmiş, 1944 yılında ise bu şirketlerin büyük kısmı millileştirilmiş ve yabancı sermayeye yeni imtiyazlar verilmemiştir. MTA ve Etibank gibi yerli kuruluşlar 1935 yılında 2804 ve 2805 Sayılı Kanunlarla arama ruhsatlarını almışlar, II. Dünya Savaşı'ndan sonra arama faaliyetlerini yaygınlaştırmışlardır(<http://www.boren.gov.tr>,2015).

1950 yılında Bigadiç'te, 1952'de Mustafa Kemal Paşa bölgesinde kolemanit yatakları tespit edilmiştir, 1956 yılında da MTA Enstitüsü tarafından Emet-Kütahya bölgesinde linyit etütleri yapılması sırasında Hisarcık ve Hamamköy bölgelerinde kolemanit yataklarına bulunmuştur. 1958'de bu yatakların işletme imtiyazı Etibank'a verilmiştir (Dişli 2010).

Balıkesir bölgesinde Boraks yataklarına sahip olan İngiliz Boraks Consolidated Ltd. Şirketi, boraks cevherlerinin arttığını görünce Kırka'daki sodyum tuzu yataklarını, 1965'den itibaren özel madencilerden devralmaya başlamış ve bu yatakları Türk Boraks adı altında işletmiştir. Saha devir işlemlerinde kanuni eksiklikler olması nedeniyle Türk Boraks'ın imtiyazı kalkmış ve 1968 yılından itibaren bu sahaların işletme imtiyazları Etibank'a verilmiştir. 1969 yılında proje çalışmalarına başlanmış, 1970'de de tesislerin kurulmasına başlanılmıştır(<http://www.boren.gov.tr>,2015).

Başlangıçta yabancı şirketler tarafından işletilen bor madenlerimiz, 1968 yılında yabancı şirketlerin imtiyazlarının devlete devredilmesi ile Etibank ve küçük ölçekli yerli firmalar tarafından işletilmeye başlanmıştır. 1978 yılında bor madenlerinin devletçe işletilmesi kararının alınmasından itibaren de madencilik, yatırım, üretim ve pazarlama konusundaki tüm yetkiler Etibank (bugünkü Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) tarafından yerine getirilmektedir(<http://www.boren.gov.tr>,2015).



Şekil 2. 2 1970-2013 arası Türkiye bor üretim miktarı B₂O₃ (bin ton) (Eti maden işletmeleri bor sektör raporu,2013)

Devletleştirme kararından bugüne kadar geçen yaklaşık 30 yıl gibi bir süre içinde madencilik ve sonrasında rafine bor ürünleri üretiminde önemli ilerlemeler kaydedildiği açıktır. Bor rezervlerimizin 1978 yılında 600 milyon ton olduğu bilinirken, yapılan arama çalışmaları ile bugün 3 milyar ton rezerve sahip olduğumuz tespit edilmiştir. Rezerv çalışmaları halen Eti Maden/MTA işbirliği ile sürmektedir. Üretim kapasitemiz her geçen gün artmış ve dünya bor pazarında etkinliğimizin giderek artmasıyla 1970' li yıllarda % 16 olan pazar payımız bugün % 47' lere ulaşarak ABD'nin de önüne geçmiştir. Türkiye' de bor cevherlerinin üretimi 1970 den günümüze kadar giderek artmış olup bu trend Şekil 2. 2 de grafik olarak verilmektedir(Eti maden işletmeleri bor sektörü raporu, 2013).

2.2 Bor elementinin tabiatta bulunuşu ve özellikleri

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm ve deniz suyunda 0. 5-9. 6 ppm, tatlı sularda ise

0.01 - 1. 5 ppm aralığındadır (Eti maden işletmeleri bor sektör raporu,2013; Bor çalışma grubu raporu,2001).

Periyodik sistemin üçüncü grubunun basında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bu izotopların doğada bulunma oranları sırasıyla %19,1-20,3 ve %79,7-80,9'dir. IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir(kimya sanayi özel ihtisas komisyonu bor çalışma grubu raporu,2006; Eti maden işletmeleri bor sektör raporu,2013).

Bor elmadan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir. Proton ve elektron sayısı 5, nötron sayısı 6, atom çapı 1.78 Å' dir(Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi,2013).

Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olup bu nedenle sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden bir tanesidir. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir(Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2013).

Elementer bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur(Eti maden işletmeleri bor sektör raporu,2013).

Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250'den fazla mineralle bileşik halinde bulunmaktadır. Bu oluşan bor minerallerinden en önemlileri yapılarında (bünyelerinde) değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren bor minerallerinin ülkemiz

açısından en önemlileri tinkal, kolemanit ve üleksittir(Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi,2013).

2.2.1. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Elementel bor, oda koşullarında kararlıdır ve 800°C ve üstü sıcaklıklarda yükseltgenerek farklı oksitler oluşturur. Sulu ortamda çözünmeyen bor, kaynatıldığında oksitlerine çok az dönerek yavaşça çözünür. Bor, nitrik asit haricinde 12 mineral asitlerine karşı da oldukça dayanıklıdır. Bor oksitleri veya elementel bor, kömür tozu gibi karbonlu bileşiklerle havasız ortamda 1250-1600°C gibi yüksek sıcaklıklarda işleme tabi tutulduğunda bor karbüre döner. Ayrıca, elmastan sonra bilinen en sert malzeme olan kubik bor nitrürü oluşturmak için yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi ilave şartlar gerekir(Yenialaca 2009).

Kristal bor, ciddi ölçüde hafif, çizilmeye karşı mukavemetli ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarında karşı saydam ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir(Baykal 2003).

Bor yanıcıdır ve tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır (<http://www.eti.maden.gov.tr>,2015). Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2. 1 ve Çizelge 2. 2 de verilmektedir.

Çizelge 2. 1 Bor elementinin kimyasal özellikleri(<http://www.boren.gov.tr>,2015)

Kimyasal Özellikler			
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr		
Elektronegativite (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298	İkinci: 25.154	Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		

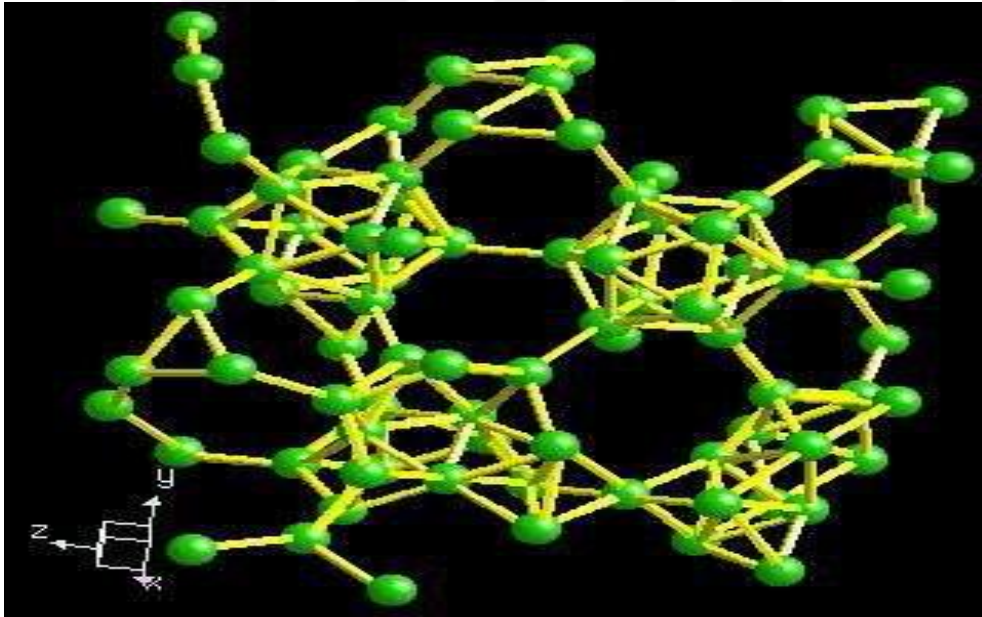
Çizelge 2. 2 Bor elementinin fiziksel özellikleri(<http://www.boren.gov.tr>,2015)

Fiziksel Özellikler		
Atomik Kütlesi	10.811	
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C	
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)	
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E -12 106/cm	Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk:	2.34 g/cc @ 300K	
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal	
Elastik Modülü	Bulk: 320/Gpa	
AtomizasyonEntalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C	
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole	
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mole	
Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers:49000 MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol	
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F	
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mol	
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı	

Fiziksel Özellikler	
Spesifik Isısı	1.02 J/gK
Buhar Basıncı	0.348 Pa@2300°C

2.2.2 Bor elementinin kristal yapısı

Bor elementinin dış yörüngesinde 3 tane elektron bulunduğundan 3 tane bağ yapabilir. Bor kristalinin birim hücrelerinde 12 bor atomu yer almaktadır. 12 bor atomu içeren birimlerin birbirine farklı bağlanmasıyla dört farklı kristal yapı meydana gelir. (Şekil 2.3) Bu kristal yapılar; α -rombohedral, β -Tetragonal, β -rombohedral ve γ -ortorombiktir.



Şekil 2.3 Bor elementinin kristal yapısı(Yenialaca 2009)

2.3 Ticari Bor Mineralleri

Bazı bor mineralleri önemli rezervlere sahiptirler ve buldukları ülkelerde önemli miktarda üretilirler ve ihraç edilirler veya rafine bor ürünlerine dönüştürülürler. Bu

cevherlerin adları, kimyasal yapıları ve buldukları ülkeler Çizelge 2. 3 de verilmektedir(<http://www.etimaden.gov.tr>,2015).

Çizelge 2. 3 Ticari bor mineralleri ve özellikleri(<http://www.etimaden.gov.tr>,2015)

TİP	MİNERAL	BİLEŞİM	%B ₂ O ₃	NOTLAR
Hidrojen Boratlar	Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	Doğal borik asi tir İtalya’da bulunmaktadır
Sodyum Boratlar	Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Tinkal yatakları Eskişehir Kırka’ da bulunmaktadır.
	Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8	
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Kernit yatakları Arjantin bulunmakta
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Üleksit yatakları, Şili, ABD ve Türkiye’de bulunmaktadır.
	Propertit	NaCaB ₃ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD’de bulunmaktadır.
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	En büyük rezerv Türkiye’dedir.
	Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Bigadiç ve Kırka bor yataklarında bulunmaktadır.
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9	Datolit yatakları Rusya’ da bulunmaktadır.
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Arjantin’de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta
	Aşarit	MgBO ₂ OH	41,4	Bu mineral ağırlıklı olarak Kazakistan’da bulunmaktadır.
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür.

2.3.1 Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2. 4 de görülen tinkal renksiz ve saydam olmasına rağmen, ancak bileşimindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı 1,7' dir. B_2O_3 içeriği %36,5'dir. Tinkal çabuk bozunarak suyunu kaybederek tinkalkonit'e dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır(Anonim 2001).



Şekil 2. 4 Boraks (Tinkal)($\text{NaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.3.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2. 5 de görülen kernit renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ dir. Atmosferik koşullarda tinkalkonit'e dönüşür. Soğuk suda yavaş çözünür. B_2O_3 içeriği % 51,0'dir. Kırka' da sodyum-borat kütesinin alt seviyelerinde bulunur. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur(Anonim 2001).



Şekil 2. 5 Kernit (Razorit) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.3. 3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2. 6 da görülen üleksitin saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında ve ipek parlaklığında da bulunabilir. Kolemanit, hidroborasit ve probertitle birlikte teşekkül etmiştir. B_2O_3 içeriği %43,0'dir. Türkiye'de Kırka, Bigadiç ve Emet'te bölgelerinde, dünyada Arjantin'de bulunmaktadır(Anonim 2001).



Şekil 2. 6 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.3.4 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2. 7 de görülen kolemanit monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5 özgül ağırlığı 2,42'dir. B_2O_3 içeriği % 50. 8 dir. Suda yavaş, HCl ' de hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanlarındandır. Killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve dünyada A.B.D' de bilinen birçok yer bulunmaktadır(Anonim 2001).



Şekil 2. 7 Kolemanit ($\text{CaB}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)(<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.3.5 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2. 8 de görülen probertit kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5mm ile 5 cm arasında değişip ve B_2O_3 içeriği % 49,6'dir. Kestelek yataklarında üleksitin yanında ikincil mineral olarak bulunur. Ancak Emet'te üniform tabakalı birincil olarak, Doğanlar-Iğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur(Anonim 2001).



Şekil 2. 8 Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)(<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.3.6 Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2. 9 da görülen pandermit beyaz renkte ve yekpare olarak gözükmekte ve kireçtaşına benzemektedir. Türkiyede Sultançayır ve Bigadiç yataklarında rastlanmaktadır. Zamanla kolemanit ve kalsite dönüşmektedir. B_2O_3 içeriği % 49,8'dir (Anonim 2001).



Şekil 2. 9 Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)(<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.3.7 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Şekil 2.10 da görülen hidroborasit bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeleri halinde bulunur. Lifsi bir dokuya

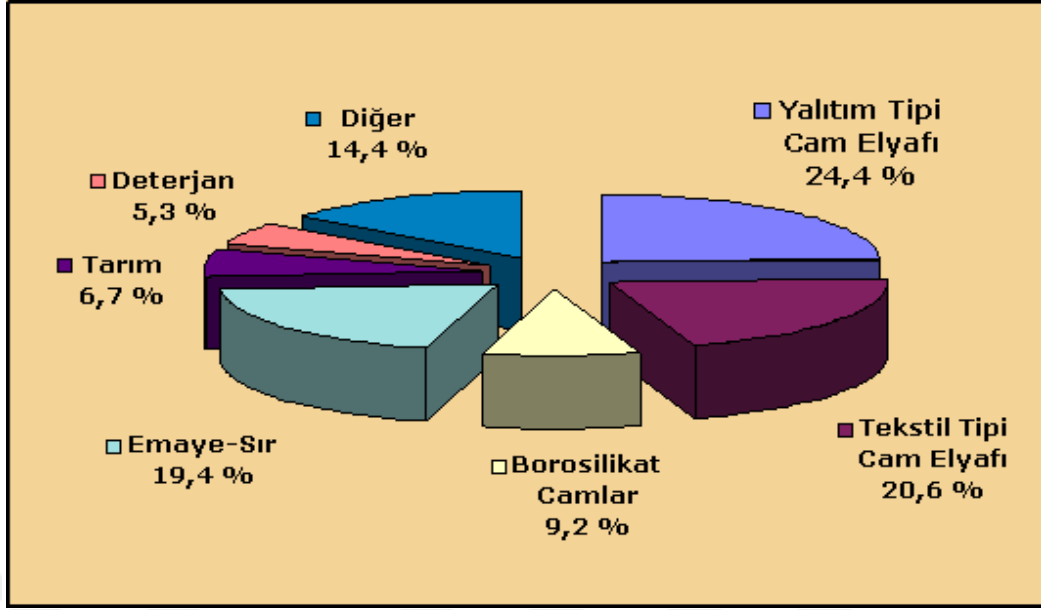
sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklerde kolemanit, üleksit, probertit, tunelit ile birlikte bulunur. Türkiye' de en çok Emet-Doğanlar-Iğdeköy sahasında ve Kestelek'te oluşmuştur(Anonim 2001).



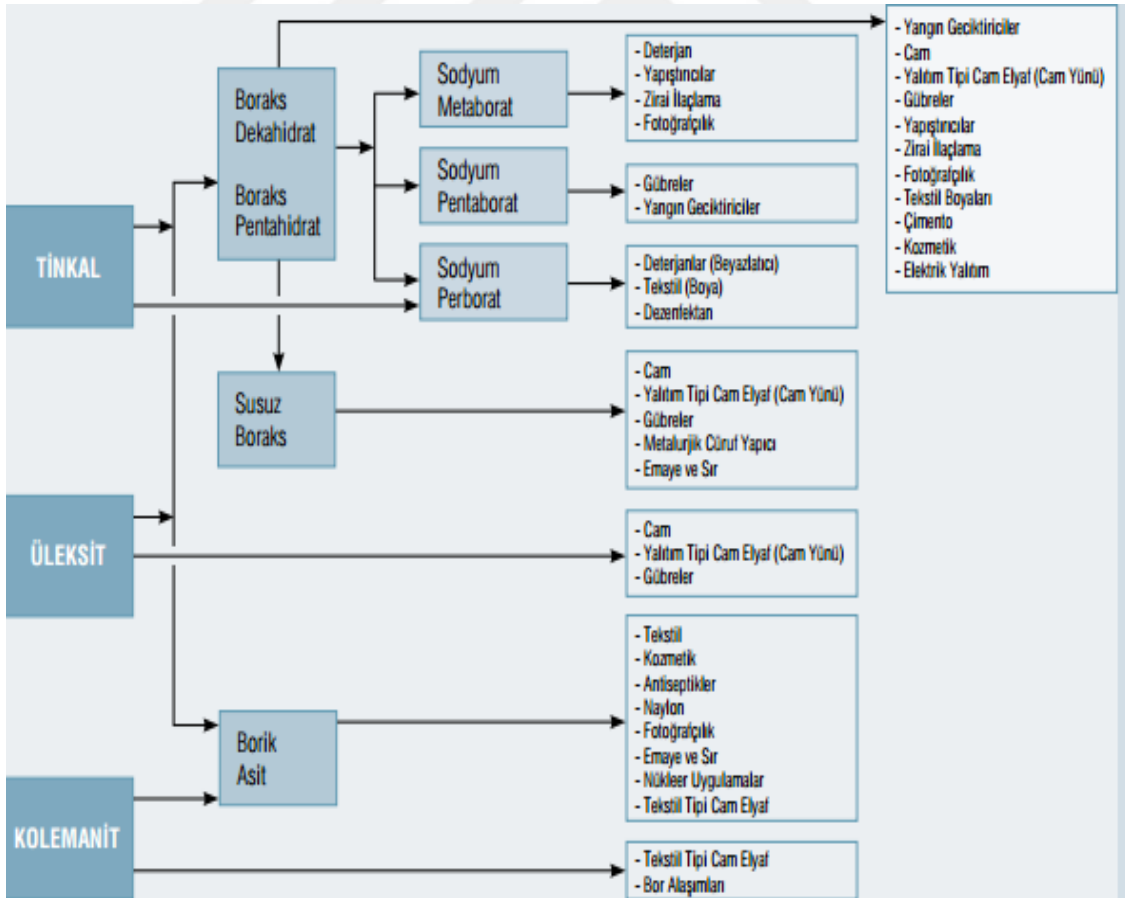
Şekil 2. 10 Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$)(<http://www.mta.gov.tr>,2015)

2.4 Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik, , elektronik ve iletişim sektörü, uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Bor, mevcut kullanım alanlarının yanı sıra son dönemde kaya gazı sektöründe de kullanılmaya başlanmıştır. Hidrolik çatlatma sıvısında çatlakların basınç düşmelerinde kapanma riskini azaltan etkisiyle kullanılmaktadır. Birim tüketim az olmakla birlikte büyüme gösteren bir sektör olması nedeniyle potansiyel arz etmektedir (Eti maden işletmeleri bor sektör raporu,2013)Bor tüketiminin sektörlere göre 2.11 de kullanım alanları ise Şekil 2.12 de verilmektedir.



Şekil 2. 11 Bor bileşikleri kullanım alanları yüzdeleri(<http://www.etimaden.gov.tr>,2015)



Şekil 2.12 Bor bileşikleri kullanım alanları(<http://www.etimaden.gov.tr>,2015)

2.4.1 Savunma sanayi

'BoronCarbide' bileşeninin olağanüstü sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşungeçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Elmastan sonra bilinen en sert malzemelerden biridir(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.2 Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı vb. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.3 Cam elyafı

Ergimiş cama % 7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit- probertit katılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınaî elyaf vb. de, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri vb.) kullanılmaktadır. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde E camı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere'de oto başına 75 kg cam

yünü tüketilmektedir. Fransa'da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına girişmiştir. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını azaltmakta ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor,2015>).

2.4.4 Optik cam elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir.

Borosilikat Camlar: Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Otolar, fırınlar, çamaşır makineleri, çanak/çömlek vb. de bu tür camlar tercih edilmektedir. (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor,2015>).

2.4.5 Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve dolgunlaşma ısısını azaltan borik oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32' si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Metalle kaplanan emaye onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar vb. de kaplanır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor,2015>).

2.4.6 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C 'nin üstünde aktif hale geçerler (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.7 Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit artmasına yol açmıştır. ABD'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum meta borat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.8 Tarım

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk

sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.9 Metalürji

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilme niteliğini geliştirmektedir(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.10 Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B_{10}) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>, 2015).

2.4.11 Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçak yakıtı olarak kullanılmıştır.

Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Dibor, B₂H₆ ve B₅H₉ gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boraneler Hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.12 Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,2015).

2.4.13 Diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. % 30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür, döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere boraks, antifriz karışımına katkı maddesi olarak da kullanılır.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır(<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor,2015>).

2. 5 Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır.



Şekil 2. 13 Türkiye bor minerallerinin çıkarıldığı başlıca yerler (<http://www.eti.maden.gov.tr,2015>)

Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir. Türkiye dünya bor rezervlerinin % 73'sine sahiptir. Türkiye'de bor cevherlerinin bulunduğu bölgeler Şekil 2.13 de ve önemli bor yataklarının rezervleri Çizelge 2. 2 de görülmektedir(Eti maden işletmeleri bor sektörü raporu, 2013).

Çizelge 2. 4 Türkiye bor rezervleri dağılımı ve miktarları (B_2O_3 bazında)
(<http://www.eti.maden.gov.tr>,2015)

Cevher	Rezerv(ton)
Emet(Kolemanit)	1.818.264.009
Kırka(Tinkal)	838.152.732
Bigadiç(Kolemanit-üleksit)	636.287.478
Kestelek(Kolemanit)	3.298.124.228

2. 6 Sodyum Boratlar Hakkında Genel Bilgiler

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Bor tuzları üretilmesinde kullanılan borat cevherlerinin bazıları; tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), inderit ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), datolit ($\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve aşarit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)' dir. Dünyada bor tuzları başta Türkiye ve ABD olmak üzere, Rusya, Kazakistan, Arjantin, Çin, Peru ve Sili' de üretilmektedir(Turan 2007).

Doğada tinkal minerali olarak bilinen boraks dekahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, monoklinik kristal yapısına sahiptir. Tek bir boraks kristalinde yapılan X-ışını kırınımı analizleri, borat iyonunun boraks kristallerinde $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ yapısında bulunduğunu ve 10 mol suyun ikisinin hidroksil grupları halinde, sekiz tanesinin ise kristal suyu halinde yapıda yer aldığını göstermiştir. Boraks dekahidrat yapısının $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir(Turan 2007).

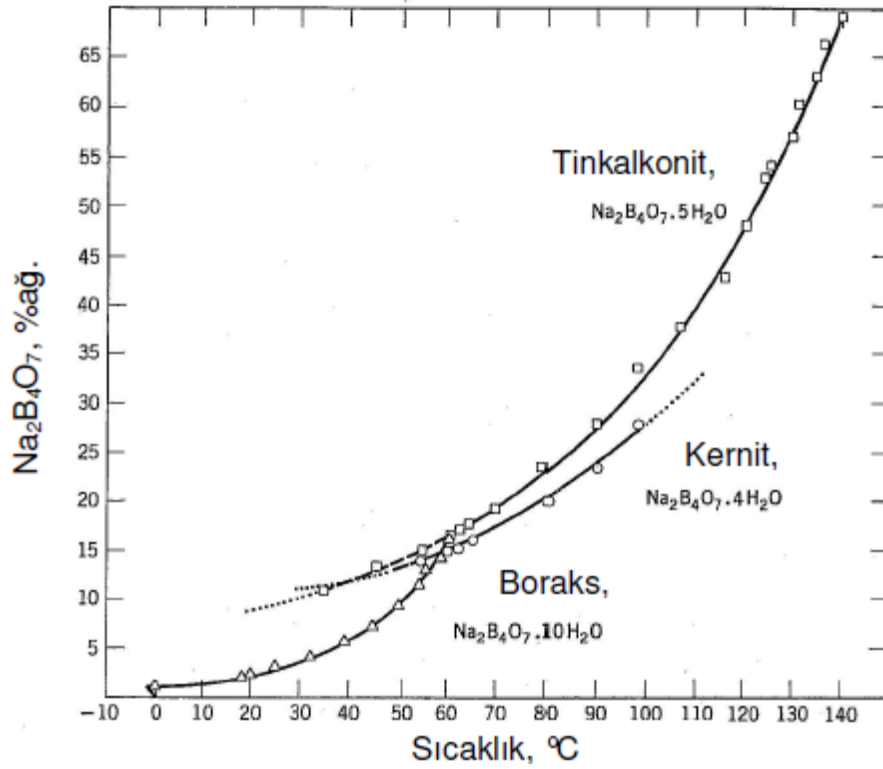
Doğada tinkalin bozunması sonucu oluşan tinkalkonit minerali boraks pentahidrat olarak bilinir $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4,67\text{H}_2\text{O}$. Hegzagonal kristal yapısında olmasına rağmen görüntüsünden dolayı oktahedral boraks olarak da isimlendirilir. Boraks pentadekahidrata göre daha az kristal suyu içerdiğinden kolay taşıma ve depolama özelliğinden faydalanarak pazarlama ve satışı yapılmaktadır. X ışını kırınımı analiz sonuçları, yapısının $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ şekline uyduğu görülmektedir. Boraks dekahidratın ve boraks pentahidratın yapısındaki borat iyonunun $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ aynı olması birbirlerine kolay ve tersinir şekilde dönüşebilmelerinin neden olmaktadır. Boraks çözeltilerinin pH'sı konsantrasyondan bağımsız olup 9,2–9,5 arasında olduğu görülmektedir(Turan 2007). Boraks hidratların sudaki çözünürlükleri sıcaklıkla artar. Bu durum Çizelge 2. 4 de tablo olarak ve Şekil 2.14 de grafik olarak verilmektedir.

Çizelge 2. 5 Boraks hidralların sudaki çözünürlükleri

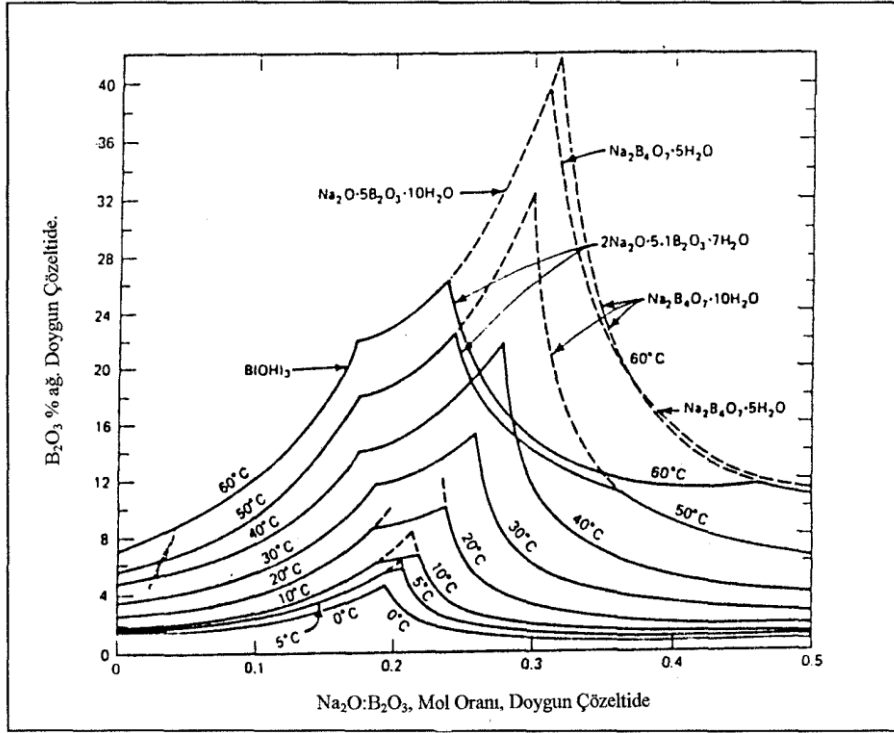
Sıcaklık, °C	g Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O /100 g doygun çözelti	Katı faz
0	1,18	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
5	1,44	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
10	1,76	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
20	2,58	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
25	3,13	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
30	3,85	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
35	4,76	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
40	6,00	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
45	7,58	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
50	9,55	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
55	12,55	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
58,5	14,52	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O/ Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
60	14,82	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
65	15,88	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
70	17,12	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
75	18,41	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
80	19,88	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
85	21,48	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
90	23,31	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
95	25,55	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
100	28,22	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
60,8*	16,55	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O/ Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
65*	17,88	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
70*	19,49	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
80*	23,38	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
85*	25,73	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
90*	28,37	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
95*	31,28	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
100*	34,63	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O

*metastabil bölge

Şekil 2. 15 de ise $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin $0-60^\circ\text{C}$ aralığı için çözünürlük izotermi verilmektedir. Şekildeki eğri çizgiler doymuş çözeltilerindeki alanlar ise doymamış çözeltileri belirtir. Her bir eğrinin dengede olduğu katı faz şekil üzerinde gösterilmiştir. Şekil 2. 14 ve Şekil 2. 15 birlikte bakıldığında boraks çözünürlüğünün sıcaklıkla doğru orantılı ve boraks deka ve pentahidratın çözünürlük eğrilerinin $60,6-60,8^\circ\text{C}$ 'de kesiştiği görülmektedir. Buradan $95-100^\circ\text{C}$ 'de doymuş boraks çözeltisinin 60°C 'nin üstündeki sıcaklığa soğutulmasında boraks pentahidrat, bu işlem 60°C altına soğutulması halinde ise boraks dekahidratın kristalleneceği görülmektedir(Turan 2007).



Şekil 2. 14 Boraks hidratlarının sıcaklık-çözünürlük Eğrileri(Erkan,2002)



Şekil 2. 15 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sistemi için çözünürlük izotermi (Erkan 2002)

2.6.1 Boraks dekahidrat (Sodyum tetraborat dekahidrat)

Boraks dekahidrat doğada tinkal minerali şeklinde bulunur. Boraks dekahidrat minerali ticari öneme sahip boratlardan biridir. Dekahidrat sulu çözeltilerinden monoklinik prizmalar şeklinde kristallenen yapısı kristalizasyon şartlarının değiştirilmesi ile ve çözeltilere ilave edilen maddelerin etkisiyle değişebilir. 17.5 °C de seyreltik çözeltinin çözünme ısısı 26.35 kcal / mol, doymuş çözelti ise 20.46 kcal / mol olarak belirlenen boraks dekahidratın Şekil 2. 14 de verilen çözünürlük-sıcaklık eğrisine göre 60.6 - 60.8 °C' de boraks dekahidrat ile boraks pentahidrat arasında bir geçiş sıcaklığı bulunmaktadır. Bu sıcaklığın üstündeki bir doymuş çözeltilere boraks dekahidrat katıldığında katı faz boraks pentahidrat kristallerine dönüşerek çözünür. Geçiş sıcaklığı çözeltilerdeki safsızlıklardan etkilenmektedir. Örneğin doymuş sodyum sülfat çözeltileri içinde 49.3 °C' ye, doymuş sodyum klorür çözeltileri içinde 39 °C' ye düşmektedir (Erkan 2002).

Tek kristal üzerinde yapılan X-ışınları kırınım analizlerinde, borat iyonunun boraks dekahidrat yapısında $[B_4O_7(OH)_4]^{-2}$ şeklinde olduğu ve bu sayede 10 mol suyun 2 molunun hidroksil grupları halinde, sekiz molünün ise kristal suyu halinde yapıda kaldığı gösterilmiştir. Bu şekilde $Na_2[B_4O_7(OH)_4].8H_2O$ formülü ile belirtilen boraks dekahidratın yapısı NMR çalışmalarıyla da desteklenmiştir(Erkam 2002).

Boraks dekahidratın, boraks pentahidrata dehidratasyon ısısı 59.149 kJ /molsu tetrahidrata dehidratasyon ısısı ise 54.074 kJ / mol su olarak verilmektedir. Boraks dekahidratın organik çözücülerde çözünürlüğü çizelge 2. 6 de verilmektedir (Erkam 2002).

Çizelge 2. 6 Boraks dekahidratın organik çözücülerde çözünürlüğü(Erkam 2002)

Çözücüler	Sıcaklık °C	% Ağırlık
%86.5 Gliserin	20	47.1
%98.5 Gliserin	20	52.6
Etilen Glikol	25	41.6
Dietil Glikol	25	18.6
Metanol	25	19.9
Aseton	25	0.50
Etıl Asetat	25	0,14

2.6. 2 Boraks pentahidrat (Sodyum tetraborat pentahidrat)

Bu sodyum borat fazı pentahidrat olarak adlandırılmasına rağmen, iyi oluşmuş kristallerde 5 değil 4.67 mol kristal suyu içerdiği ve $Na_2B_4O_7.4,67H_2O$ şeklinde

bilinmektedir. Boraks pentahidratın X-ışınları kırınım analizleri sonucunda da yapısal formülün $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Rombohedral yapıda kristallenen boraks pentahidrat çözeltilerinin pH değeri boraks dekahidratınkiler ile aynı değerdedir. Sudaki çözünürlük değeri Şekil 2. 14’de verilen boraks pentahidratın organik çözücülerdeki çözünürlüğü Çizelge 2. 7’ de verilmektedir(Erkam 2002).

Çizelge 2. 7 Boraks pentahidratın organik çözücülerde çözünürlüğü(Erkam 2002)

Çözücü	Sıcaklık ° C	% Ağırlık
Etilen glikol	25	31.2
Propilen glikol	25	21.9
Dietilen glikol	25	10.0
Metanol	25	16.9

Şekil 2. 14’ den görüldüğü gibi, 58. 2 °C’ nin üstündeki sıcaklıklarda sulu çözeltilerde boraks pentahidrat, boraks tetrahidrata (kernit) göre meta stabildir. 60.6-60. 8 °C’ nin altındaki sıcaklıklarda ise boraks dekahidrata göre meta stabildir(Erkam 2002).

2.6.3 Tinkal cevherinin yapısı

Tinkal $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ yapısında bir mineral olup tabiatta bulunan cevherin yapısında bu minerale ilaveten dolomit, kalsit ve değişik kil mineralleri(daha ziyade montmorillonit) ile az miktarlarda başka bor mineralleri bulunmaktadır. Bu bor mineralleri arasında üleksit, kolemanit, inyoit, tünellit, hiroborasit, tinkalkonit, kurnakovit ve meyerhofferit sayılabilir(Garrett,1998). Türkiye’de bulunan tinkal toplam bor rezervleri içindeki 739 milyon ton rezerv ile % 24 lük bir paya sahiptir(Çizelge 2. 8)

Çizelge 2. 8 Türkiye’deki bor minerallerinin rezerv miktarları([http://www. etimaden. gov.tr](http://www.etimaden.gov.tr) 2015)

Cevher cinsi	Toplam (ton)	Pay %
Kolemanit(Emet)	1.818.264.009	55.1
Üleksit-kolemanit(Bigadiç)	636.287.478	19.29
Tinkal (Kırka)	838.152.732	25.41
Kolemanit(Kestelek)	5,420.009	0,16
Toplam	3,298.124.228	100

Türkiye’de tinkalin çıkarıldığı Kırka’ daki bölge Neojen yaştaadır. Bu bölge birbirini izleyen 400 m lik göl çökelmelerinden ve bazaltla kaplanmış volkanik tüf serisinden ibarettir. Tüf andezitik ve trakiandezitik lavlardan oluşmuştur. Bazalt ise olivince zengin bir tiptir. Borat bölgesi bazaltın 130 m aşağısındadır ve 160 m derine kadar iner ve ters L şeklindedir. Taban buharlaşma, konsantrasyon ve ilerleyen kalsiyum çökelmeleri için geniş kıyılara ve derin bir merkezi bölgeye sahiptir. Bu durum boraksın üleksitle ve üleksitin de kolemanitle çevrilmesine neden olur. Çeşitli bor minerallerindeki tali impüriteler stronsiyum, demir, manganez, çinko, arsenik ve diğer metallerin bir kaynağının varlığını göstermektedir. Keza, borat minerallerindeki impüritelerin konsantrasyonları ve magnezyan kalsit matriksi hepsi birbirine benzer. Borat cevherlerinin oldukça yüksek sülfat ve klorür içerikleri kristalleşme çözeltilerinde bu tuzların oldukça yüksek içerikte olduğunu gösterir. Klorür impüritesinin kolemanit, üleksit ve boraksta sırasıyla 278, 351 e, 470 ppm’ e kadar arttığı ifade edilmiştir (Garrett 1998).

XRD çalışmaları, tinkalde en fazla bulunan safsızlıkların dolomit ve montmorillonit olduğunu göstermiştir. Buna ilaveten daha az miktarlarda illit ve klorit gibi kil mineralleri bulunmaktadır. Tinkalde bulunan killerin kimyasal analizi Çizelge 2. 9 de tablo olarak verilmektedir(Akdeniz et al.2003).

Çizelge 2. 9 Tinkaldeki killerin kimyasal analizi(Çırak 2010)

Bileşenler	Gri Kil (%)	Beyaz kil (%)
SiO ₂	26,94	15,35
Al ₂ O ₃	5,00	0,43
Fe ₂ O ₃	1,90	0,21
MgO	15,28	22,00
CaO	16,36	28,47
Na ₂ O	1,52	1,91
K ₂ O	3,72	0,29
SrO	1,53	2,26
Kızdırma kaybı	20,08	38,75

Kırka tinkal yataklarından toplanan bazı atıklar gri renktedir ve bu örnekler montmorillonitçe zengindir(gri kil). Bazıları ise beyaz renktedir ve beyaz kil olarak adlandırılır. Bunlarda dolomitçe zengindir(Çırak 2010).

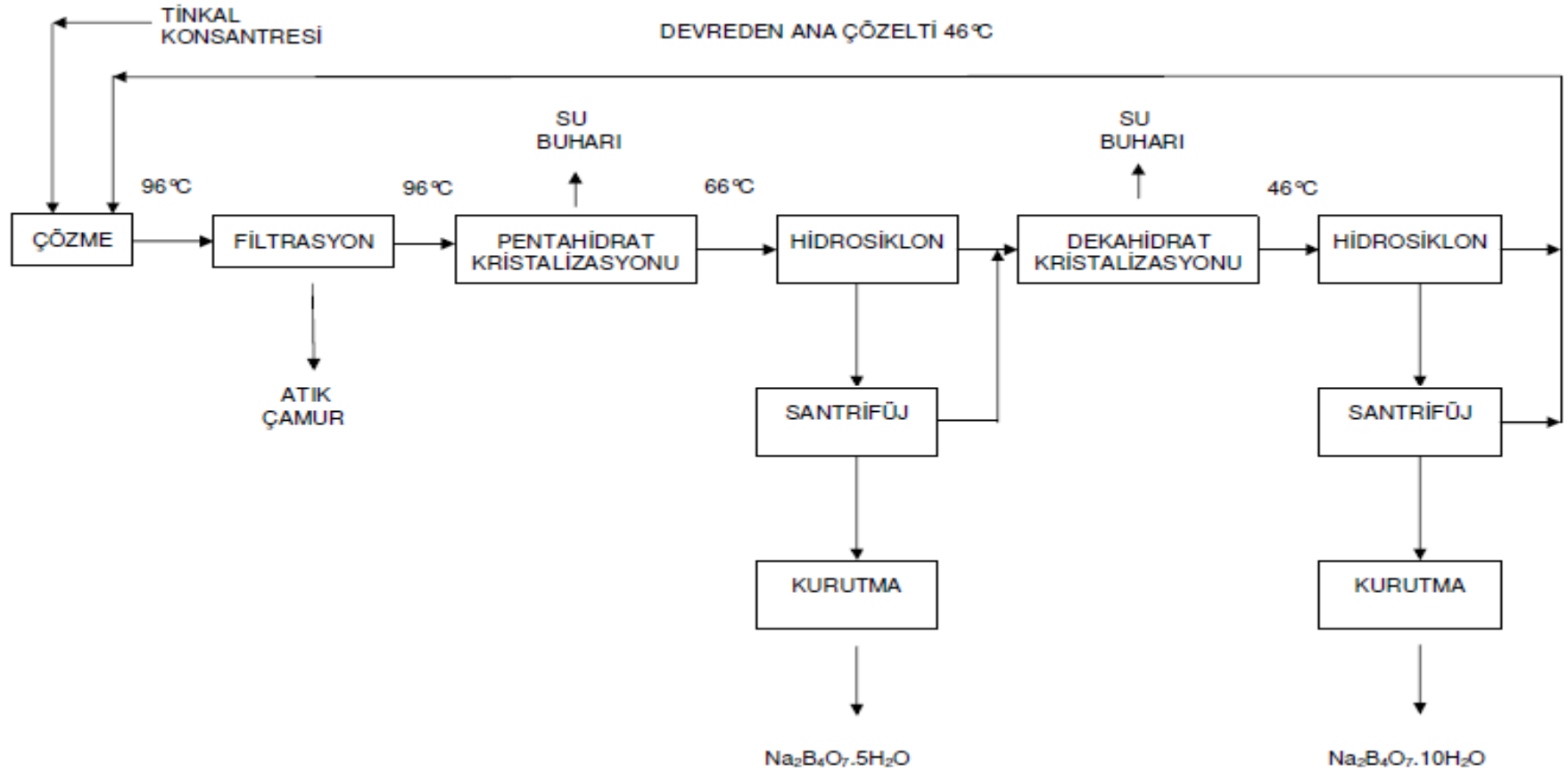
Ülkemizde tinkal cevherinden diğer birçok bor bileşiğinin üretiminde başlangıç maddesi olan boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretilmektedir. Tinkalden boraks hidratların üretim prosesi basit olmasına rağmen, cevher yapısında bulunan kalsit, dolomit, sülfatlı mineraller ve kil mineralleri ile tinkal cevheri içindeki çok az da olsa mevcut bulunan kalsiyumlu ve magnezyumlu bor mineralleri nedeniyle bazı safsızlıklar ürüne geçmekte ve bu da ürün kalitesini olumsuz etkilemektedir.

2.6.4 Tinkalden boraks pentahidrat ve boraks dekahidratın üretilmesi

Ülkemizde boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat Kırka'da çıkarılan tüvenan cevher kullanılarak elde edilmektedir. Yaklaşık olarak %25-28 B₂O₃ içeren bu cevher, çözeltide %17-19 B₂O₃ olacak şekilde çözme oluğunda su ile veya kristalizasyondan

gelen ana çözelti ile çözülür. Çözme oluğundan alınan dekanter poliş filtrede içerdiği asılı maddelerden kurtarıldıktan sonra yoğunluğu 1,24-1,25 g/cm³ oluncaya kadar derişikleştirilir ve daha sonra da yaklaşık %19-20 B₂O₃ içeren çözelti kristalizasyona gönderilir. Kristalizasyonda oluşan kristaller santrifüj filtre ile süzölüp ayrıldıktan sonra kristaller kurutmaya, ana çözelti ise çözme oluğuna gönderilir. Prosesin basitleştirilmiş akış diyagramı Şekil 2. 16 de verilmektedir.





Şekil 2. 16 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat üretiminin basitleştirilmiş akım şeması (Tolun vd.Bulutcu vd.Türkay vd.1987)

2.6.5 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat üretiminde karşılaşılan sorunlar

Tüvenan tinkal yaklaşık olarak %25-28 B₂O₃ içermektedir. Bu cevher su ile veya ana çözelti ile ve %2 Na₂CO₃ ilavesiyle 92-95°C de çözünmeye tabi tutulmakta, daha sonra katı-sıvı ayrımı yapılmakta, elde edilen çözelti yoğunluğu 1,24-1,25 g/cm³yoğunluğa getirildikten sonra 65°C ye kadar soğutulularak boraks pentahidrat elde edilmektedir. Bu işlemler esnasında cevherde tinkal yanında bulunan kalsit, dolomit ve jips gibi kalsiyumlu mineraller ile üleksit, kolemanit, hidroborasit vb. kalsiyum ve magnezyum içeren boratlar ve kil çözünen borakslı çözeltilere önemli miktarda Ca ve magnezyum vermektedir. Özellikle Ca ortamdaki uzaklaştırılmadığı takdirde, zamanla probertit şeklinde çökelmekte proses borularını tıkayarak prosesin durmasına neden olmaktadır. Keza probertit oluşumu kristalizasyon aşamasında da gerçekleşmekte üründe safsızlıklara neden olmaktadır. Bunu önlemek için cevherin çözünme aşamasında ortama %2 oranında Na₂CO₃ ilave edilmekte, fakat bu da yeterli olmamaktadır. Bunun dışında sülfat, magnezyum, klorür ve SiO₂ safsızlıkları da varsa da bunlar ancak kristaller üzerinde kalan çözüldükten ileri gelmektedir. Bu bakımdan kristallerin tane büyüklüğü de önemli olmaktadır. Tane boyutu küçük olduğu takdirde tanecik yüzeyleri daha çok çözelti tutmakta ve ürün daha çok kirlilik içermektedir. Çizelge 2. 10 de Kırka Boraks İşletmesinde üretim esnasında yapılan bir analiz görülmektedir. Bu tabloya göre elde edilen üründeki sülfat ve klorür seviyesinin kristalizasyondan çıkan çözüldükteki sülfatın ve klorürün yaklaşık olarak % 8-10 u, kalsiyum, magnezyum ve silisin ise yaklaşık olarak çözüldükteki değerindeki kadar olduğu görülmektedir. Bu durum yaklaşık olarak kristaller üzerinde en fazla %8-10 kadar nem kaldığını ve bu nedenle sülfat ve klorür değerlerinin bu şekilde elde edildiğini gösterir. Kalsiyumun ise probertit olarak çöktüğü, magnezyum ve silisin ise boraks ve/veya probertit yüzeylerine adsorbe olduğu düşünülebilir. Çizelge 2. 11 de ise 05.08.2014 / 12.08.2014 tarihleri arasında Bandırma işletmesinde boraks pentahidrat üretimi esnasında yapılan analizler görülmektedir. Bu tabloda Çizelge 2. 10 den farklı olarak cevherde sülfat değeri fazladır. Bu durum çözüldüklerde de sülfatın fazla olmasına neden olmuştur. Bununla birlikte çözüldüklerdeki sülfat seviyesi kristalizör çıkış çözüldüğünün yaklaşık %5-6 sı kadardır. Ancak bu değer bile müsaade edilen 135 ppm değerinin üzerindedir. Bu bakımdan öncelikli olarak sülfat ve kalsiyumun giderilmesi üzerinde durulması gerekmektedir.

Çizelge 2. 10 Kırka Bor İşletmesinde boraks pentahidrat üretimde yapılan bazı analiz örnekleri

Tarih	Nümuneye											Yoğ g/cm ³
		B ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	CaO ppm	MgO ppm	SiO ₂ ppm	Cl ppm	SO ₄ ppm	Al ₂ O ₃ ppm	Fe ₂ O ₃ ppm	K ₂ O ppm	
08.07.2014	Tüvenan tinkal	26,55	11,41	8,11*	5,72*	1,45*	-	974	1400	291	818	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	16,44	8,04	223	104	93	296	921	4	13	429	1,26
	Poliş filtre giriş ç.	16,52	7,99	231	98	87	259	909	6	14	405	1,242
	Poliş filtre çıkış ç.	16,87	8,18	221	104	95	322	996	9	18	418	1,243
	Kristalizör giriş ç.	16,06	12,87	217	114	76	289	971	8	14	394	1,234
	Kristalizör çıkış ç.	12,23	6,28	197	103	87	349	1207	8	16	512	1,167
	URUN	48,69	21,67	255	94	85	40	82	7	2	37	-
09.07.2014	Tüvenan tinkal	26,24	10,33	6,73*	5,64*	1,43*	-	1125	1600	328	1327	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	18,99	9,17	320	64	64	445	999	4	12	443	1,254
	Poliş filtre giriş ç.	18,45	7,97	240	109	61	440	932	3	19	449	1,244
	Poliş filtre çıkış ç.	18,07	8,75	194	131	61	405	1027	3	21	443	1,250
	Kristalizör giriş ç.	19,11	9,19	227	93	50	446	957	3	14	441	1,235
	Kristalizör çıkış ç.	12,72	6,48	240	106	76	372	1131	6	20	568	1,170
	URUN	48,85	21,74	340	63	87	55	93	5	3	38	-
10.07.2014	Tüvenan tinkal	29,18	11,75	4,11*	4,26*	1,35*	-	817	1100	252	553	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	22,59	10,84	333	78	101	470	948	1	7	442	1,265
	Poliş filtre giriş ç.	20,44	6,88	249	89	98	426	858	1	13	437	1,253
	Poliş filtre çıkış ç.	19,08	8,64	228	123	99	464	779	1	3	437	1,260
	Kristalizör giriş ç.	19,17	8,20	220	82	97	449	882	1	14	461	1,244
	Kristalizör çıkış ç.	11,04	5,62	226	117	87	528	1150	1	18	570	1,160
	URUN	48,85	21,74	340	63	87	55	93	1	3	32	-
11.07.2014	Tüvenan tinkal	27,63	11,28	6,75*	5,16*	1,27*	-	853	1000	336	692	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	17,58	8,04	372	78	103	435	919	1	2	361	1,270
	Poliş filtre giriş ç.	17,40	8,40	297	95	125	438	843	1	3	366	1,247
	Poliş filtre çıkış ç.	17,97	6,29	230	126	81	477	713	1	15	359	1,246
	Kristalizör giriş ç.	17,39	8,39	251	106	61	516	813	1	3	281	1,245
	Kristalizör çıkış ç.	11,13	5,74	236	109	73	608	1031	1	17	406	1,163
	URUN	48,51	21,59	364	52	71	55	108	1	2	35	-
12.07.2014	Tüvenan tinkal	26,63	10,40	5,59*	5,63*	1,30*	-	1079	1800	384	811	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	21,04	9,63	507	42	84	481	803	6	2	306	1,270
	Poliş filtre giriş ç.	19,65	8,44	318	72	88	457	851	8	16	289	1,245
	Poliş filtre çıkış ç.	19,29	7,13	307	68	91	519	851	8	17	275	1,245
	Kristalizör giriş ç.	18,58	8,24	290	93	81	468	797	12	1	292	1,250
	Kristalizör çıkış ç.	11,63	6,13	219	97	84	597	1074	9	2	379	1,167
	URUN	48,62	21,44	503	43	47	44	106	3	3	40	-
14.07.2014	Tüvenan tinkal	26,21	11,07	5,55	6,03	1,36	-	1069	1600	237	729	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	18,62	8,12	277	50	144	499	897	2	2	273	1,250
	Poliş filtre giriş ç.	18,19	8,31	248	61	153	410	917	8	1	248	1,255
	Poliş filtre çıkış ç.	18,00	7,70	276	60	162	446	901	5	1	252	1,253
	Kristalizör giriş ç.	18,17	8,27	195	42	152	483	943	4	1	247	1,245
	Kristalizör çıkış ç.	12,98	6,68	207	43	158	589	1319	3	18	305	1,172
	URUN	48,66	21,66	276	55	75	49	99	1	2	30	-
15.07.2014	Tüvenan tinkal	25,66	10,37	6,26	6,40	1,59	-	918	1500	251	834	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	20,56	9,99	261	22	155	532	880	9	14	268	1,238
	Poliş filtre giriş ç.	18,33	7,90	307	82	144	493	842	3	1	251	1,239
	Poliş filtre çıkış ç.	18,85	9,17	279	65	111	516	892	3	3	253	1,239
	Kristalizör giriş ç.	18,86	8,16	267	55	174	537	915	4	2	358	1,233
	Kristalizör çıkış ç.	13,44	6,81	232	59	82	687	1205	6	16	268	1,169
	URUN	48,67	21,66	441	29	82	53	116	1	2	35	-
16.07.2014	Tüvenan tinkal	26,50	10,71	5,71	6,31	1,10	-	796	1600	334	567	-
	Çözme oluşu çıkış ç.	17,98	8,61	259	74	88	387	806	1	13	312	1,246
	Poliş filtre giriş ç.	17,47	8,41	248	119	73	517	836	1	2	271	1,230
	Poliş filtre çıkış ç.	17,15	7,79	317	71	67	473	782	1	14	261	1,235
	Kristalizör giriş ç.	17,39	7,93	241	79	85	484	784	1	16	308	1,222
	Kristalizör çıkış ç.	12,09	7,60	241	39	75	501	949	1	18	307	1,173
	URUN	48,72	21,69	351	59	55	37	80	1	3	24	-

Çizelge 2. 11 Bandırma İşletmesinde boraks pentahidrat üretimde yapılan bazı analiz örnekleri

Tarih	Nümunne	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Cl	SO ₄	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
		%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm	Ppm	ppm
05.08.2014	Tüvenan tinkal*	25,5	11,4	4,14	7,19	8,66		2360	0,6	0,09	0,248
	Çözme oluşu çıkış ç	26,3	11,8	262	85	113	475	2150	0,7	12,4	554
	Poliş filtre giriş ç.	26,4	11,8	257	87	102	461	2260	0,8	12,1	566
	Poliş filtre çıkış ç.	24,8	11,3	242	77	114	480	3140	2,6	11,4	368
	Kristalizör giriş ç.	25,8	11,6	235	87	100	464	2080	1,2	10,6	258
	Kristalizör çıkış ç.	17,0	7,6	172	63	114	553	2240	3,7	8,2	454
	URUN	49,34	21,96	288	18	125		120	2,0	5,3	68
06.08.2014	Tüvenan tinkal*	24,5	10,9	5,63	8,18	7,52		2740	0,44	0,06	0,124
	Çözme oluşu çıkış ç	23,7	10,6	243	73	151	487	2450	2,5	11,3	542
	Poliş filtre giriş ç.	24,9	11,2	249	79	164	523	2475	2,2	12,3	472
	Poliş filtre çıkış ç.	24,4	11,0	234	68	138	496	3350	4,7	11,6	360
	Kristalizör giriş ç.	23,5	10,5	233	69	124	496	2375	4,1	11,5	235
	Kristalizör çıkış ç.	16,4	7,4	199	70	93	558	2550	4,1	11,7	304
	URUN	48,28	21,49	210	31	87		160	2,2	4,5	50
07.08.2014	Tüvenan tinkal*	26,7	11,9	3,43	5,96	7,67		2290	0,64	0,09	0,256
	Çözme oluşu çıkış ç	25,2	11,3	314	96	113	612	2950	0	14,2	711
	Poliş filtre giriş ç.	25,7	11,5	304	95	121	620	3000	0,4	11,6	686
	Poliş filtre çıkış ç.	25,5	11,4	252	82	88	603	2850	2,4	10,3	515
	Kristalizör giriş ç.	24,7	9,7	223	84	285	434	2300	1,4	8,5	217
	Kristalizör çıkış ç.	14,7	6,6	198	108	132	665	3000	5,5	14,8	751
	URUN	48,75	21,7	602	124	22		260	9,0	9,2	126
08.08.2014	Tüvenan tinkal*	27,5	12,2	3,33	5,77	7,49		2410	0,68	0,10	0,257
	Çözme oluşu çıkış ç	28,5	12,8	327	93	133	727	2925	1,3	16,4	854
	Poliş filtre giriş ç.	27,8	12,4	332	101	133	691	2900	2,1	16,6	805
	Poliş filtre çıkış ç.	28,5	13,0	339	148	148	718	2950	2,5	17,2	838
	Kristalizör giriş ç.	28,3	12,7	393	183	205	709	2925	7,5	15,1	283
	Kristalizör çıkış ç.	17,3	7,8	228	105	126	718	3050	5,3	16,0	856
	URUN	49,56	22,06	728	88	155		215	8,7	7	118
09.08.2014	Tüvenan tinkal*	26,5	11,8	3,80	6,81	7,49		1740	0,51	0,06	0,120
	Çözme oluşu çıkış ç	25,3	11,3	313	95	94	656	2650	1,4	15,7	703
	Poliş filtre giriş ç.	25,8	11,5	318	98	114	674	2800	1,9	15,0	735
	Poliş filtre çıkış ç.	26,4	11,8	328	136	136	691	2800	2,0	16,3	747
	Kristalizör giriş ç.	25,0	11,2	306	104	111	665	2850	2,5	14,4	250
	Kristalizör çıkış ç.	16,2	7,2	198	106	134	736	3300	5,9	15,3	773
	URUN	49,13	21,87	415	51	157		225	10,0	8	114
10.08.2014	Tüvenan tinkal*	27,7	12,34	3,28	6,15	6,68		1930	0,53	0,07	0,165
	Çözme oluşu çıkış ç	25,1	11,2	350	90	142	709	2825	0	13,9	732
	Poliş filtre giriş ç.	25,7	11,5	337	92	83	700	2950	0	14,7	755
	Poliş filtre çıkış ç.										
	Kristalizör giriş ç.	26,8	12,0	341	102	112	775	2950	1,9	15,0	268
	Kristalizör çıkış ç.	15,9	7,1	227	109	95	780	3200	4,3	15,6	770
	URUN	49,23	21,91	464	50	157		250	7,0	8	115
11.08.2014	Tüvenan tinkal*	27,7	12,36	3,74	6,25	6,79		1930	0,37	0,05	0,114
	Çözme oluşu çıkış ç	24,2	11,0	348	82	95	674	3000	4,9	14,1	735
	Poliş filtre giriş ç.	25,5	11,5	347	82	107	700	2850	5,1	14,9	782
	Poliş filtre çıkış ç.					139				7	
	Kristalizör giriş ç.	25,9	11,8	310	81	179	736	3990	2,8	13,8	259
	Kristalizör çıkış ç.	15,1	7,1	220	94	107	727	3300	10,2	14,2	801
	URUN	49,1	21,85	588	38	139		170	0		109
12.08.2014	Tüvenan tinkal*	27,5	12,32	3,22	5,77	5,99		2710	0,57	0,09	0,221
	Çözme oluşu çıkış ç	24,0	10,7	258	77	118	674	2875	3,1	17,0	643
	Poliş filtre giriş ç.	24,1	10,7	307	91	117	682	2750	3,7	17,2	667
	Poliş filtre çıkış ç.										
	Kristalizör giriş ç.	24,2	10,9	325	91	127	665	2850	3,0	17,0	242
	Kristalizör çıkış ç.	16,3	7,3	286	101	100	824	3285	6,7	16,2	730
	URUN	48,74	21,69	435	36	183		170	0	9	96

2.7 Konu ile İlgili Olarak Yapılmış Çalışmaların Özeti

Tinkalden kalsiyum safsızlığının giderilmesi ile ilgili olarak bu güne kadar alınmış bazı patentler ve bu patentlere dayanan bazı çalışmalar mevcuttur.

Patentlerin birinde (Nies and Kendall, 1962) sodyum borat cevheri sulu bir ortamda çözünmekte, çözünme esnasında kütleye suda çözünebilir bir karbonat ilave edilmekte, çözünme işlemi tamamlandıktan sonra çözünmeyen gang mineralleri ve çözelti ayrılmakta, daha sonra bu karışıma kalsiyum karbonat ilave edilerek çözeltideki kalsiyumun kalsiyum karbonat şeklinde çökmesi sağlanmaktadır. Kalsiyum çökmesi tamamlandıktan sonra karışım süzülerek ayrılmakta ve çözeltiden boraks pentahidrat kristallendirilmektedir(Nies et al. Kendallat el, 1962).

Suda çözünebilir karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat, karbon dioksit, sodyum bikarbonat veya sodyum seskikarbonatın biri kullanılabilir. Karbonat ilavesi kalsiyum karbonat ilavesinden önce yapılmaktadır. Ama cevherin çözünmesi esnasında veya çözünmeden önce ilavesi önerilmektedir. Karbonat iyonu ilavesi çözelti ağırlığının %0,5-2,5 u oranında olması istenmekte, bu takdirde kalsiyum konsantrasyonunun 300-700 ppm den 90-150 ppm e düşürüldüğü ifade edilmektedir. Ancak, kalsiyumun proses esnasında çökmesinin önlenmesi için 40 ppm in altına düşmesi gerekmektedir. Bu da berrak çözeltiye kalsiyum karbonat ilavesiyle başarılmaktadır. Bunun için berrak çözeltiye ağırlığının %1-4 ü kadar kalsiyum karbonat ilavesi yapılması önerilmekte ve kalsiyum gideriminin 15 dakikalık bir sürede gerçekleştiği ifade edilmektedir. Bu prosesin, mekanizmasının ne olduğu, bir ortak çökme mi, yoksa bir yakalanma ile mi gerçekleştiği tam olarak bilinmemektedir(Nies et al. Kendallat el, 1962).

Bir diğer patentte(Nies, 1961), kirletici olarak kalsiyum içeren sodyum borat çözeltilerine probertit ilave edilmektedir. Yaklaşık olarak çözelti ağırlığının %5 -15 i kadar probertit ilavesinin 15 dk veya daha fazla bir sürede çözeltideki kalsiyumu 300-

700 ppm den 40 ppm in altına düşürdüğü istenirse kalsiyum muhtevası yüksek sodyum borat çözeltisinin hiç olmazsa 15 dk süreyle probertitle temas edecek şekilde probertit yatağından geçirilebileceği ifade edilmektedir(Nies 1961).

Bu patentlere dayanarak yapılan bir çalışmada tinkal-su karışımına çözünme esnasında değişik oranlarda sodyum karbonat ilave etmişler ve 600-700 ppm Ca içeren berrak çözeltide kalsiyum konsantrasyonunu 150 ppm e düşürmüşlerdir. Ancak bu değer probertit çökmesini önleyecek kadar düşük bir değer değildir(Tolun vd. Bulutcu vd. Türkay vd. 1987).

Boraks çözeltilerinden kalsiyumu gidermek için iyon değiştirici kullanmış, başka bir alternatif olarak da kalsiyumu çöktürmek için sodyum karbonat ilave etmiştir. Bir diğer alternatif olarak da berrak çözeltiye üleksit ve probertit ilave etmiştir. Sonuçta probertitin üleksite göre daha etkili olduğunu bulmuştur. Keza, kalsiyum ve SiO₂ konsantrasyonlarının tanecik büyüme hızını azalttığı ifade edilmiştir(Yavaşoğlu 1993).

3.MATERYAL VE METOD

3.1 Deneysel Tasarımı ve Taguchi Metodu

Deneysel tasarımı, 1920'lerde, istatistik biliminin lideri sayılan İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından, tarım alanında inceleme yaparken belirlenip geliştirmiştir. Fisher, ayrıca deneysel verilerinin analizi için bugün klasik sayılan "varyans analizi" (ANOVA) yöntemini de geliştirmiştir. Bu yöntem, Amerika'da tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için yoğun olarak kullanılmış ve Amerika'nın bu alanda dünya lideri konumuna çıkmasına katkı sağlamıştır. Tarım alanında, çeşitli gübre ve dozları ile iklim koşullarının ve sulama düzeylerinin çeşitli ürünlere olan etkilerini belirlemek için uygulanmıştır(<http://www.erimaydin.blogspot.com.tr>,2015).

Deneysel tasarımı, kimya ve ilaç sektörlerinde de uygulanmış olmasına rağmen, üretim sektöründeki uygulamaları, 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. Amerika'da üretim sektörü, 1980'lerin başında deneysel tasarımı Japon kalitesinin nedenlerini araştırırken yeniden keşfetmiştir. Deneysel tasarımı, o tarihlerde Japonya'da profesör Genichi Taguchi'nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmaktaydı. Ancak, üretimdeki uygulamalarda yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin üretim sektörüne uygulanmasını sağlamıştır (<http://www.erimaydin.blogspot.com.tr>,2015).

Deneysel tasarımların yöntemlerinin amacı, incelenen sistemdeki değişimlerin nedenini araştırmak ve değişimleri yok etmek veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik çalışmalar yapmaktır. Değişkenliğin kontrol altında tutulmasıyla, kalitenin artırılması ve maliyetin düşürülmesi sağlanabilir. Düşük maliyetle yüksek kaliteye ulaşmada, yönlendirilmiş deneysel yöntemlerinin yaygın olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi, bu konudaki birçok araştırmacıyı bu alana yönlendirmiştir(Alsaran 2001).

Taguchi deney tasarımı: Japon bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu metod maliyeti en az seviyede tutmak için en az sayıda deney yapma prensibine dayanan fraksiyonel faktöriyel tasarım ilkelerine dayanmaktadır. Bir ürünün tasarım aşamalarında optimum değerlerin belirlenmesi için çok sayıda kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler vardır. Bu faktörler kendi içlerinde de etkileşim içindedirler. Kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörlerin, ürün ve ürünün performansına olan etkilerinin birlikte belirlenebilmesi için en etkin yöntem istatistiksel deney tasarımıdır. Bu deney tasarımı aracılığıyla birçok faktörün ürün üzerindeki bu etkileşimleri düşük maliyetle belirlemek ve değişkenliğe neden olan parametrelere karşı önlemler henüz tasarım aşamasında alınabilmektedir (Şirvancı 1997).

Taguchi metodunda bir ürünün optimum çalışma şartları ürünün veya prosesin kullanılacağı çevresel şartların ve üretimlerinde kullanılan bileşenlerin durumları göz önüne alınarak belirlenmelidir. Taguchiye göre ürünün kalitesini artırmak için en belirgin aşama hem ürün hem de proses tasarımı için parametre tasarımı aşamasıdır(Karagöz 2012)

Çok yüksek maliyet gerektirmesi nedeniyle kontrol edilemeyen parametrelerin olumsuz etkilerini belirleyip ortadan kaldırmak yerine, bunların olumsuz etkilerini kaldıracak yada aza indirecek kontrol edilebilen parametrelerin değerleri araştırılmalıdır. Kontrol edilebilen parametrelerin ürün performansına etkileri; kontrol parametreleri, düzeltme parametreleri ve etkisiz parametreler olmak üzere üç sınıfta toplanabilir. Deney sonunda elde edilen verilere göre bu sınıflandırma yapılarak; kontrol parametreleri kullanılarak ürün performansındaki değişkenlik azaltılır. Düzeltme parametreleri kullanılarak ürün performansı istenen değere getirilir. Etkisiz parametrelerin de en ekonomik değerleri seçilir(Beşe 2002).

Optimum şartlar belirlendiğinde bir doğrulama deneyleri yapmak gerekir ve bununla birlikte optimum olmayan şartlardaki deney sonuçlarından optimum şartlardaki performansı tahmin edilebilir. Taguchi, tüm analizi gerçekleştirmek için iki farklı

yöntem ileri sürmüştür. Birincisi bir tek çalışmanın sonucunu veya tekrarlanan çalışmaların ortalamalarını ana etki ve yukarıda ifade edilen ANOVA analizleri ile değerlendirilen standart yaklaşımıdır. Çok parametrelili çalışmalar için önerilen ikinci yaklaşım ise, analizdeki aynı adımlar için S/N oranı(sinyal/gürültü) kullanılır. S/N analizi, sonuçlardaki değişimlerden proses şartları için en sağlıklı gurubu belirler(Temur 2004).

Optimum seviyelerinin tespit edilmesinde, yukarıda bahsedilen üç karakteristiğe ait performans istatistiği formülleri şöyledir:

Daha büyük daha iyi durum için:

$$SN_L = -10\text{Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (3.1)$$

Daha küçük daha iyi durum için:

$$SN_S = -10\text{Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right] \quad (3.2)$$

Hedef değer daha iyi:

$$SN_S = -10\text{Log} \left[\sum_{i=1}^n Y_i^2 / S^2 \right] \quad (3.3)$$

Yukarıdaki denklemlerde, n tekrar edilen deney sayısı; y_i performans değerini; SN_L , SN_S , ve SN_T performans istatistiklerini göstermektedir. Bir proste amaç maksimum değere ulaşmak ise, SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmak ise bu durumda SN_S yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur.

Taguchi yönteminde optimum çalışma şartlarına karşılık gelen deney, yapılan deney planında mevcut değilse performans değeri yani çözündürme yüzdesini tahmin edilebilmek için aşağıdaki eşitlik 3.4'den yararlanarak ilave bir model kullanılabilir.

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (3.4)$$

Burada Y_i : i.deneyin tahmin edilen performans değeri, μ : Performans değerinin toplam ortalaması, X_i : i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır. Deneysel sonuçlara bağlı olarak hesaplanan Y_i eşitliği bir nokta tahmini olduğundan dolayı ilave bir modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için tahmin hatası için güven aralığı oluşturulmalıdır. Bu güven aralığı aşağıdaki eşitlikle bulunur(Roy 1990)

$$S_e = \pm 2 \sqrt{\left[\frac{1}{n_0} \right] * \sigma_e^2 + \left[\frac{1}{n_r} \right] \sigma_e^2} \quad (3.5)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hatanın kareler toplamı}}{\text{Hatanın serbestlik derecesi}} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{n_o} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] \quad (3.7)$$

S_e : parametrelerin etkileri için güven aralığı, n_{A1} : A parametresine ait deney sayısı, σ_e^2 : hatanın varyansdır(Phadke 1989). Eğer tahmin hatası bu limitlerin dışında ise ilave bir model de yeterli olmayabilir. Aksi takdirde ilave bir model yeterlidir. Deney sonuçları yüzde olarak verilmişse Y_i eşitliği kullanılmadan önce elde edilen yüzde değerlerin omega dönüşümü yapılır. Daha sonra elde edilen değerlerden optimum şartlar için tahmin edilen omega değeri

$$\Omega(\text{db}) = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \quad (3.8)$$

eşitliği kullanılarak bulunur. Hesaplamalar yapıldıktan sonra aynı eşitlik kullanılarak ters dönüşüm yapılır.

Deneilerin sonucunda elde edilen marjinal ortalama değerler çözültüye geçen B_2O_3 miktarına göre 2. 1 eşitliği ile aşağıda gösterilmektedir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (3.9)$$

Y_m : Marjinal ortalama değer

x_{ij} : Bir parametrenin i seviyesindeki çözünme kesri

n: seviyesindeki deney sayısı

i: Parametre seviyesi

j: i seviyesindeki deney numarası

Taguchi, kaliteyi sağlamak için yapılan faaliyetleri iki bölüme ayırmaktadır.

1. Off-Line Kalite Kontrol: Off-Line kalite kontrol pazar araştırması ile ürün ve üretim prosesinin geliştirilmesi sırasında gerçekleştirilen kalite faaliyetlerini içermektedir. Bu faaliyetler ürüne doğrudan müdahaleler yerine, üretimin başlamasından önce gerçekleştirilen tasarım çalışmalarıdır(Korucu 2010)

2. On-Line Kalite Kontrol: On-Line kalite kontrol ürünün üretimi sırasında ve üretim sonrası kalite faaliyetlerini kapsar. İstatistiksel proses kontrolü ve çeşitli incelemeler, on-line kalite faaliyetlerindedir(Korucu 2010)

Deney tasarımı, Taguchi'nin kalite sisteminde, off-line kalite kontrol içinde yer almaktadır. Taguchi, off-line kalite kontrolü, Ürün tasarımı ve proses tasarımı açısından ikiye ayırıyor. Kalite sağlama aşaması olarak, hem ürün tasarımı için hem de proses tasarımı için, üç kalite aşaması; Sistem tasarımı, Parametre tasarımı, Tolerans tasarımı,

olarak tanımlanabilir. Taguchi'ye göre, ürünün kalitesini iyileştirmede en belirleyici çalışmaların yapılabileceği aşama, hem ürün hem de proses tasarımı için, parametre tasarımı aşamasıdır. Ürün parametre tasarımı, ürün parametrelerinin, malzeme (çelik, lastik, plastik, kağıt vb.) formülasyon değerleri, çeşitli boyutlar, yüzey özellikleri gibi, optimal değerlerin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Parametre tasarımında amaç, üründe ortaya çıkabilecek çeşitlilikleri (varyasyonu) en aza indirerek, ürünün hem üretim hem hayat boyu maliyetini azaltmaktır. Proses parametre tasarımı, kontrol edilebilen imalat proses parametreleri için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır. Her iki parametre tasarımında da amaç, üründe ve proseste, varyasyon yaratan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün ve prosesteki varyasyonu minimuma indirmektir(Korucu 2010)

Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Ayrıca performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapmasıdır. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Küçük 2003).

3. 2 Materyallerin Temini

Çalışmada kullanılan tüvenan tinkal, kil, saf üleksit, saf kolemanit ve saf probertit örnekleri ile boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün işletmelerinden temin edilmiştir. Tüvenan tinkalin kimyasal analizi Çizelge 3. 1 de verilmektedir.

Çalışmalarda kullanılan dolomit ve kalsit 100µm boyutunda olup Santoz Sanayi Tozları Ltd. Şti. den, anyonik flokülant Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka İşletmesinden, katyonik flokülant Flochem Kimya firmasından temin edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullandığımız tüvenan tinkalin kimyasal analizi çizelge 3. 1 de verilmektedir.

Çizelge 3. 1 Çalışmalarda kullanılan tüvenan tinkalin kimyasal analizi

Örnek	Analiz edilecek türler						
	B ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	CaO %	MgO %	SiO ₂ %	SO ₄ ⁻² ppm	Cl ⁻ ppm
Tüvenan tinkal	26,2	3,39	4,98	5,02	5,42	1500	567

3.3 Deneysel Sistem

Çalışmalarda çalkalamalı bir su banyosu ve bir çözme sistemi kullanılmıştır. Çalkalamalı su banyosunun çalkalama hızı sıcaklığı ayarlanabilmekte ve aynı anda altı örnek ile çalışılabilmektedir. Deneysel çalışma başlıca aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

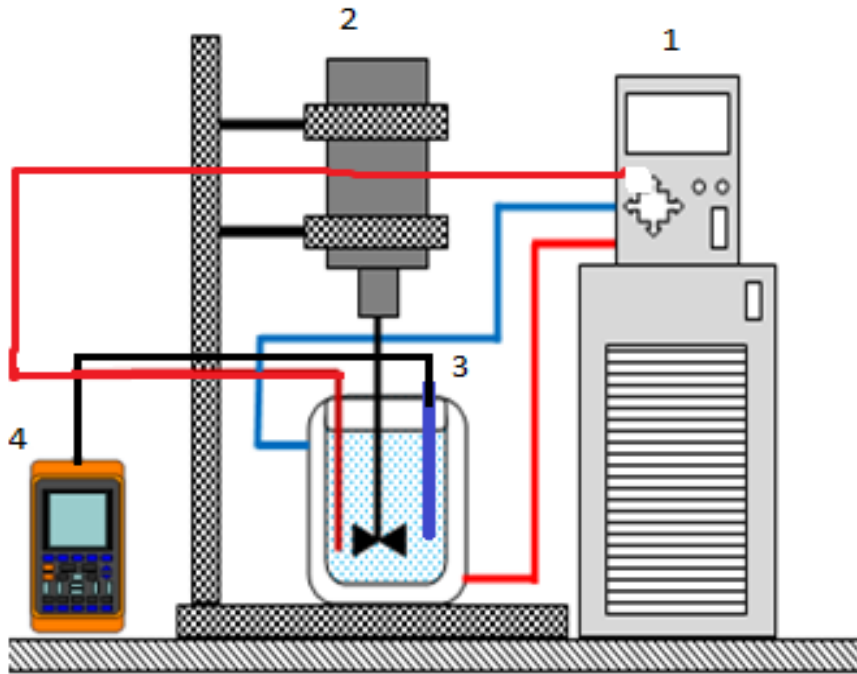
a- Dolomit, kalsit, üleksit, kolemanit, probertit ve kil gibi tinkal cevherinde bulunabilen, boraks çözeltilinde ppm mertebesinde çözünen ve elde edilen boraks pentahidratta kirliliğe neden olabilen iyonlar oluşturan minerallerin boraks çözeltilerinde çözünme davranışlarının incelenmesi

b- Sentetik olarak hazırlanmış Ca⁺² içeren çözeltilerden kalsiyumun Na₂CO₃, kalsit ve probertit ile giderilmesi şartlarının incelenmesi.

Bu amaçla 150 mL su veya çözelti 250 ml lik bir erlene konuldu. Kalsit, probertit ve sodyum karbonat ilaveleri yapıldıktan sonra çalkalayıcıya yerleştirildi ve belirli bir

çalkalama hızında, belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir süre çalkalandı. Daha sonra süspansiyon çalkalayıcıdan alındı ve süzüldü. Elde edilen çözeltide Ca^{+2} , Mg^{+2} analizleri yapıldı.

Tüvenan tınkalin çözülmesi çalışmaları ise 2 litrelik bir ceketli reaktörde gerçekleştirildi. Çözme işlemlerinde sıcaklık bir sabit sıcaklık sirkülatörüyle, karıştırma ise bir mekanik karıştırıcıyla kontrol edildi. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra süspansiyon süzülerek ayrıldı. Süzme işlemlerinde süzmeyi kolaylaştırmak için süspansiyona anyonik flokülant ilave edildi. Elde edilen berrak çözeltilerde Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , Cl^- ve SO_4^{2-} analizleri yapıldı. Çözme işlemlerinde kullanılan sistem şematik olarak Şekil 3. 1 de görülmektedir.



Şekil 3. 1 Çözme işleminde kullanılan deney düzeneği

- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| 1- Sabit sıcaklık sirkülatörü | 3- Ceketli reaktör |
| 2- Mekanik karıştırıcı | 4- Termometre |

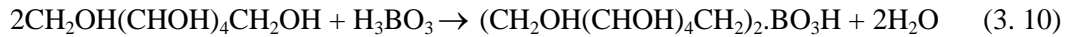
3.4 Elde Edilen Çözelti ve Katılarda Yapılan Analizler

Çalışmalarda elde edilen çözeltilerde ve katılarda B_2O_3 , Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , Cl^- , SO_4^{-2} analizleri yapıldı. Çalışılan cevherlerin ve elde edilen kristallerin mikrofotografı alındı.

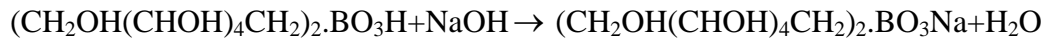
B_2O_3 analizi: B_2O_3 analizi titrimetrik olarak yapıldı. Bu maksatla örnekten alınan numune üzerine metil kırmızısı ilave edilerek NaOH ve HCl çözeltileri ile soğan pembesi renk elde edildi. Bu çözeltiliye fenol fitalein indikatörü ve yeterli miktar mannitol ilave edildikten sonra ayarlı bir sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edildi.

B_2O_3 analiz çözeltisinde H_3BO_3 şeklinde bulunmaktadır. Borik asit sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiğinden ($K_a \sim 10^{-10}$), bir baz çözeltisi ile doğrudan titrasyonu yapılamamaktadır. Borik asit çözeltisine bir organik polialkol ilave ederek borik asit kompleksleştirildikten sonra titrasyonu mümkün olmaktadır. Burada polialkol olarak mannitol kullanılmıştır. Borik asit iki mannitol molekülü ile kompleks yapar (Korucu 2010)

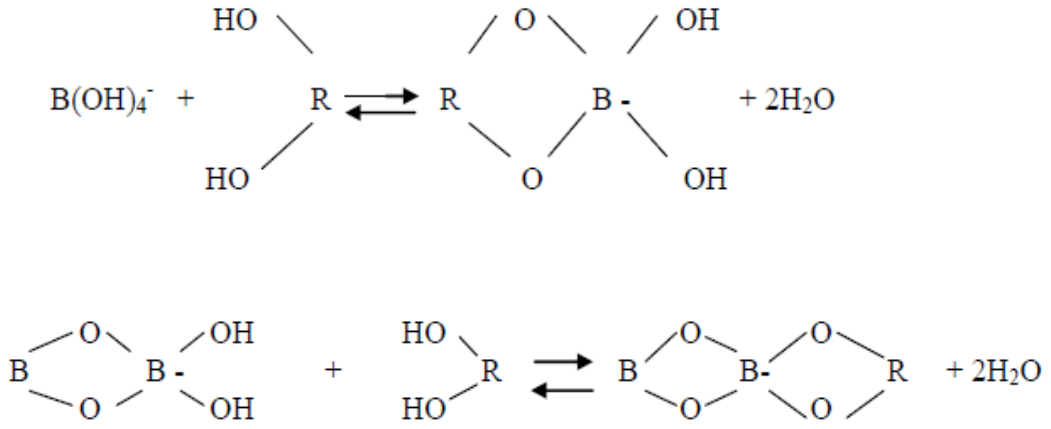
Reaksiyon adımları aşağıdaki gibidir.



Reaksiyonda görüldüğü gibi tek protonu serbest hale gelen borik asit, pKa değeri yaklaşık 4 olan tek değerli bir asit gibi davranır ve ayarlı bir NaOH çözeltisi ile titrasyonu yapılabilir. Mannitolun borik asit ile etkileşimi reaksiyonu şekil 3. 2 de verilmektedir. Titrasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir;



Böylece bir eşdeğer gram sodyum hidroksit, bir mol borik aside karşılık gelir (Korucu 2010)



Şekil 3. 2 Mannitolun borik asit ile etkileşimi(Jacobson 1961).

Sülfat tayini: Kristallerde ve çözeltilerde sülfat türbidimetrikmetodla tayin edilmiştir. Bu maksatla kristal halde elde edilen boraks pentahidrattan 1 g alınarak ultra saf su ile çözülmüş ve çözelti belirli bir hacme tamamlanmıştır. Çözeltilerde ise numune ultra saf su ile yeteri kadar seyreltilerek analize hazır hale getirilmiştir. Daha sonra Merck ürünü Na_2SO_4 tan hazırlanan 1000 ppm lik sülfat çözeltisinden 100 mL çözeltide 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ve 7,0 ppm sülfat olacak şekilde kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileriyle okuma yapmak için çözeltinin içerisine %10 luk HCl çözeltisinden 0,5 mL ilave edilerek pH nın 2-3 olması sağlanmış, daha sonra bu çözeltiye 0,2-0,25 g BaCl_2 ilave edilip iyice çalkalanmış, ultrasaf su ile hacim 100 mL ye tamamlanmış ve türbidimetre ile sülfat ölçümü yapılmıştır. Bulunan değerler kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Daha sonra analiz örneklerinden belirli bir hacim alınarak aynı işlemler yapılmış ve kalibrasyon eğrisi kullanılarak sülfat miktarları tayin edilmiştir.

Klorür tayini: Bu maksatla, bromofenol mavisi çözeltisi, 0,1 g bromofenol mavisini %95 lik etil alkol ile çözerak ve bir balon jodede 100 mL ye tamamlayarak,

difenilkarbazon çözeltisi, 0,5 g difenilkarbazonu % 95 lik etil alkol ile çözerek ve bir balon jodede 100 mL ye tamamlayarak, 2N HNO₃ 69,25 mL derişik HNO₃ çözeltisini 500 mL lik bir balon jodede hacmini 500 mL ye tamamlayarak ve 2N NaOH çözeltisi, 20 g NaOH i saf suda çözüp hacmini su ile bir balon jodede 250 mL ye tamamlayarak hazırlanmıştır.

Bir erlene 350 mL ultra saf su alınmış ve üzerine 5 mL analiz çözeltisi ilave edilmiştir. Bu çözelti magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine 0,5 ml bromofenol mavisi indikatörü ve renk maviden sarıya dönünceye kadar 2N HNO₃ çözeltisi ve daha sonra da renk tekrar mavi oluncaya kadar 2N NaOH çözeltisi 3 damla aşırıyla ilave edilmiştir. Bu karışıma 1 mL difenilkarbazon çözeltisi ilave edildikten sonra renk menekşe olana kadar 0,05N Hg(NO₃)₂ çözeltisiyle titrasyon yapılmıştır. Bu işlem ilk olarak ultrasaf su ile yapılmış ve onun rengi referans alınmıştır.

Kristallerde ise 1 g kristal tartılıp ultra saf su ile hacmi 100 mL ye tamamlanmış ve bu çözeltiden alınan 5 mL örneğe yukarıdaki işlemler uygulanmıştır.

Diğer tayinler: Çözeltilerde bulunan kalsiyum, magnezyum ve SiO₂ ICP ile tayin edilmiştir.

4. BULGULAR

Bu çalışmalar üç aşamada gerçekleştirildi:

1. Tinkal çözeltilerinde safsızlığa neden olabilen minerallerin boraks çözeltilerinde çözünme davranışlarının incelenmesi
2. Sentetik olarak hazırlanan çözeltilerden ve tüvenan tinkalden elde edilen çözeltilerden kalsiyumun giderilmesine yönelik çalışmalar
3. Tüvenan tinkalle yapılan çalışmalar

4.1 Tinkal Çözeltilerinde Safsızlığa Neden Olabilen Minerallerin Boraks Çözeltilerinde Çözünme Davranışlarının İncelenmesi

Tinkal cevherlerinde yabancı mineral olarak kil, kalsit, dolomit, üleksit, kolemanit, kalsiyum sülfat(Jips) ve sodyum klorür bulunmaktadır. Bunlardan kil, kalsit, dolomit, üleksit ve kolemanit kalsiyum, kil ve dolomit magnezyum, jips, sülfat, sodyum klorür, klorür ve kil SiO₂ kaynağı olarak kabul edilir. Kalsiyum sülfat ve sodyum klorür suda ve boraks çözeltilerinde çözünen maddelerdir. Çizelge 2. 10 ve 2. 11 de çeşitli safsızlıkların üretim esnasında değişimleri görülmektedir. Buna göre kalsiyum konsantrasyonu 08.07.2014 tarihinde incelenirse kristalizatör girişinde 217 ppm, çıkışında 197 ppm ve kristallerde 255 ppm dir. Bu değerler kalsiyumun kısmen probertit olarak kristaller üzerinde kaldığını göstermektedir. Diğer günlerdeki üretimlerde de benzer durumlar vardır. Örneğin 12.07.2014 üretiminde bu değerler sırasıyla 290, 219 ve 503 ppm dir. Bu durumda üründe kalsiyum kirliliği çok fazladır. Keza, 219 ppm kalsiyum içeren kristalizatör çıkış çözeltisinin tekrar çözme ünitesine giderken geçtiği borularda probertit çökmesi önlenemez. Çizelge 2. 10 ve 2. 11 da magnezyum değerleri incelenirse, magnezyumun genellikle 100 ppm in altında olduğu ve kristale geçen kısmın yaklaşık olarak bunun yarısı düzeyinde kaldığı görülmektedir. SiO₂ 'de de kristalizatör çıkış çözeltisinde konsantrasyonun 100 ppm in altında olduğu ve kristale

geçen SiO₂ nin de aynı düzeyde kaldığı görülmektedir. Sülfat ve klorür ise çözeltilerdeki miktarın yaklaşık onda biri oranında kristale geçmektedir.

Bu kirliliklerin minimum seviyede kalması için en iyi tedbir, kristalizasyonda mümkün mertebe iri kristaller elde etmek ve kristallerin toplam yüzey alanını azaltmak ve aynı zaman da iyi bir filtrasyonla kristaller üzerindeki çözelti miktarını minimum yapmaktır.

Bu durumda en önemli kirlilik parametresi kalsiyumdur. Hem ürün kalitesi bakımından hem de probertitle üretim hatlarının tıkanmaması bakımından kalsiyumun tıkal çözeltilerinde hiç olmazsa 100 ppm in altına düşürülmesi gerekmektedir.

Bu giderimi sağlıklı bir şekilde gerçekleştirebilmek için de kalsiyum kaynağı olabilecek kalsit, dolomit, üleksit, probertit, kolemanit ve kil minerallerinin boraks çözeltilerinde çözünme davranışları ve mekanizmaları incelenmiştir. Bu minerallerin bazılarının sudaki çözünürlükleri Çizelge 4. 1 de verilmektedir.

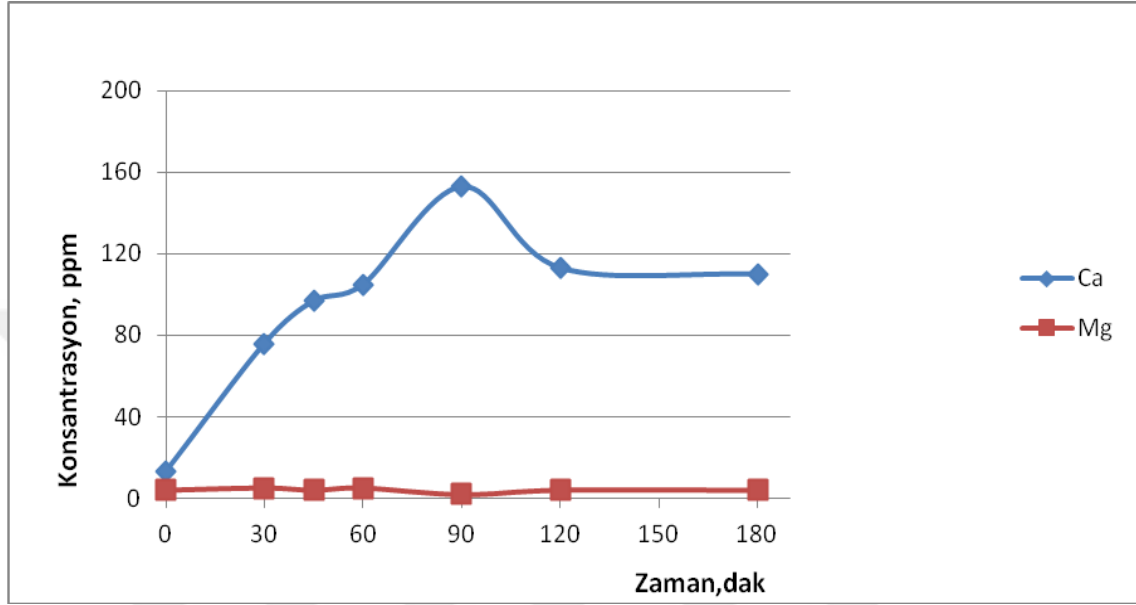
Çizelge 4. 1 Bazı minerallerin 25°C de sudaki çözünürlükleri

Mineraller	Çözünürlük Ca, ppm
Üleksit	33
Kolemanit	3,3
Kalsit	3,8
Dolomit	<3,8

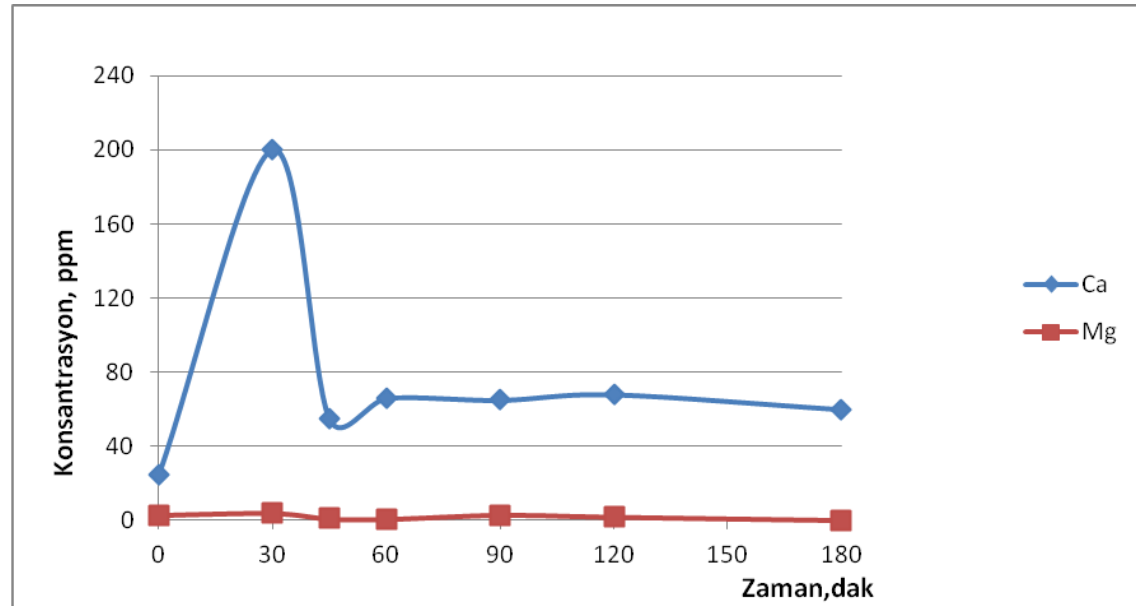
4.1.1 Dolomitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı

Bu amaçla %2,5, 5, 13,56, 20 ve 28 Na₂B₄O₇ içeren çözeltilere 3 g dolomit ilave edilmiş ve 30-180 dak süre ile 90°C de karıştırılmıştır. Daha sonra süzülerek katı ve çözelti

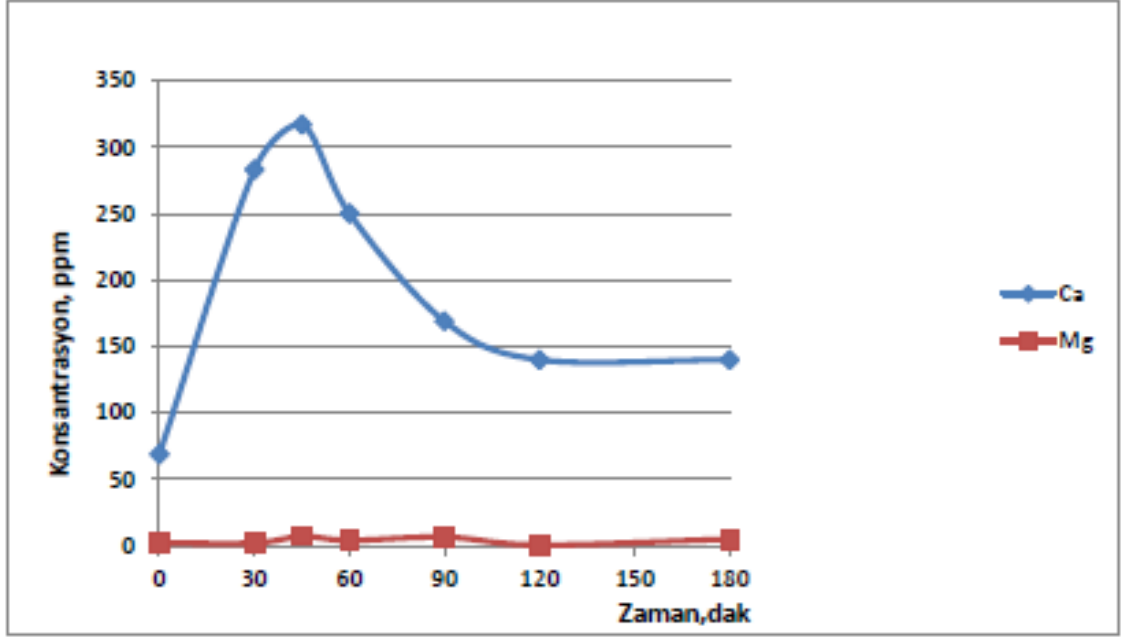
ayrılmış, çözeltide CaO ve MgO analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4. 1 den - 4. 6 ‘ya kadar grafik olarak verilmektedir. Dolomitin 90 ° C de farklı boraks konsantrasyonu ve sürelerde çözünmesinde çözeltiliye geçen Ca ve Mg konsantrasyon analiz değerleri şekil 4.1, şekil 4.2, şekil 4.3 şekil, 4.4 ve şekil 4. 5 de verilmektedir.



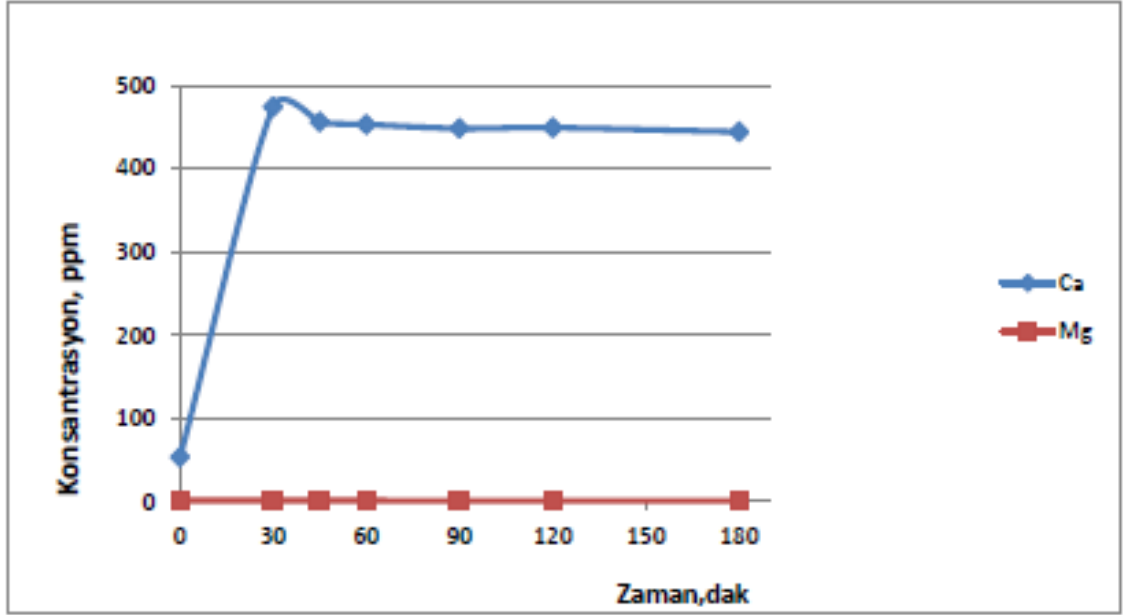
Şekil 4. 1 Dolomitin 90° C de %2,5 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde çözünme davranışı



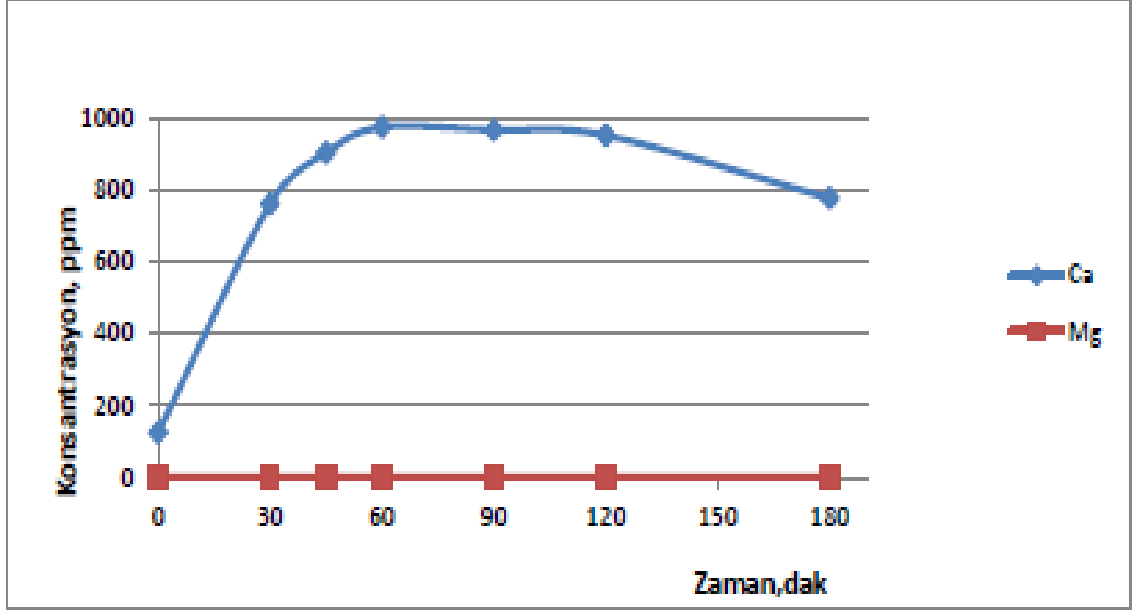
Şekil 4. 2 Dolomitin 90° C de %5 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde çözünme davranışı



Şekil 4. 3 Dolomitin 90° C de %13,56 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde çözünme davranışı

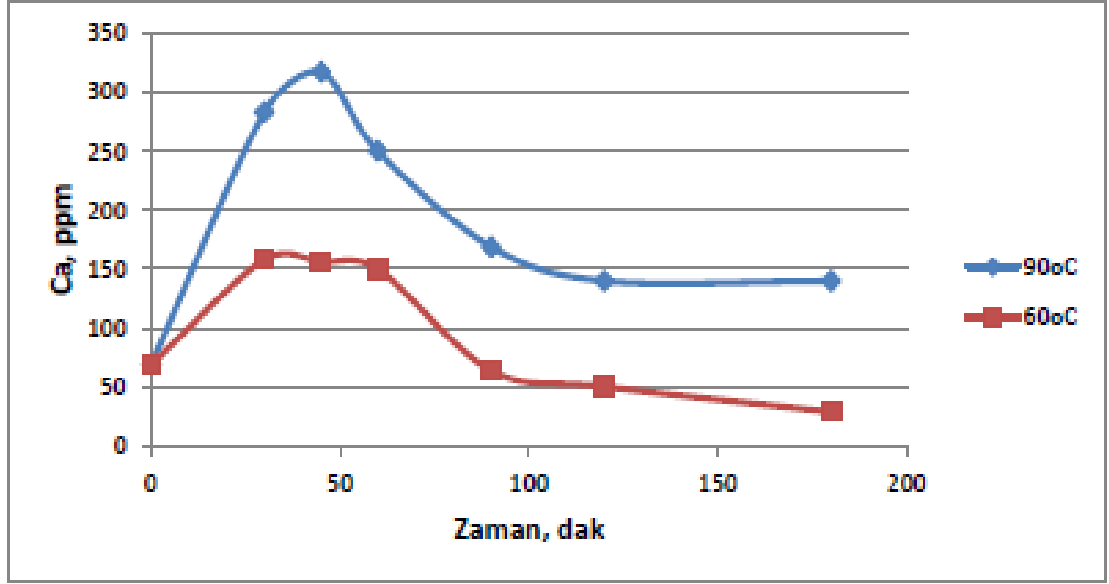


Şekil 4. 4 Dolomitin 90° C de %20 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde çözünme davranışı



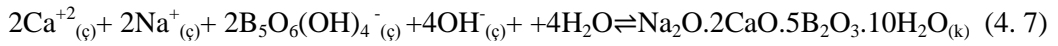
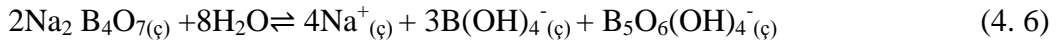
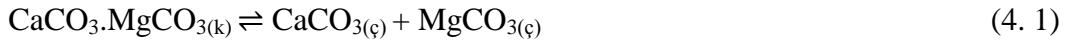
Şekil 4. 5 Dolomitin 90° C de %28 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde çözünme davranışı

Ayrıca, değişik sıcaklıklarda ve sürelerde değişik konsantrasyonlu boraks çözeltileriyle de denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde 150 g boraks çözeltisine 3 gram 100 meş boyutunda dolomit örneği ilave edilmiştir. Seçilen süreler 30, 45,60, 90, 120 ve 180 dakikadır. Bu süreler kullanılarak 60 ve 90°C lerde % 13,56 Na₂B₄O₇çözeltileriyle çalışılmıştır. Her bir deneme sonunda çözeltiler süzölmüş ve çözeltide CaO ve MgO analizi yapılmıştır. Dolomitin %13,56 Na₂B₄O₇ çözeltisi, farklı sıcaklık ve sürelerde çözünmesinde çözeltiye geçen Ca ve Mg konsantrasyon analiz değerleri şekil 4. 6 da verilmektedir. Buna göre sıcaklık arttıkça dolomitten çözeltiye geçen Ca miktarı artmaktadır. Mg miktarı değişmediği için grafikte gösterilmemiştir.



Şekil 4. 6 Değişik sıcaklıklarda %13,56 Na₂B₄O₇ çözeltisinde dolomitin çözünme davranışı

Şekil 4. 1 den - 4. 6 ya kadar incelenmesinden sıcaklık ve boraks konsantrasyonu arttıkça dolomitin Ca içeriğinin artan bir oranda çözeltiliye geçtiği ve bir maksimum değere ulaştıktan sonra giderek azaldığı, magnezyum içeriğinin ise hemen hemen çözünmediği görülmektedir. Buradaki çözünmenin ve probertit oluşumunun şu şekilde olduğu düşünülmüştür:

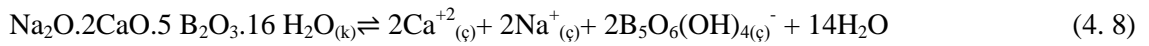


4.1.2 Üleksitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı

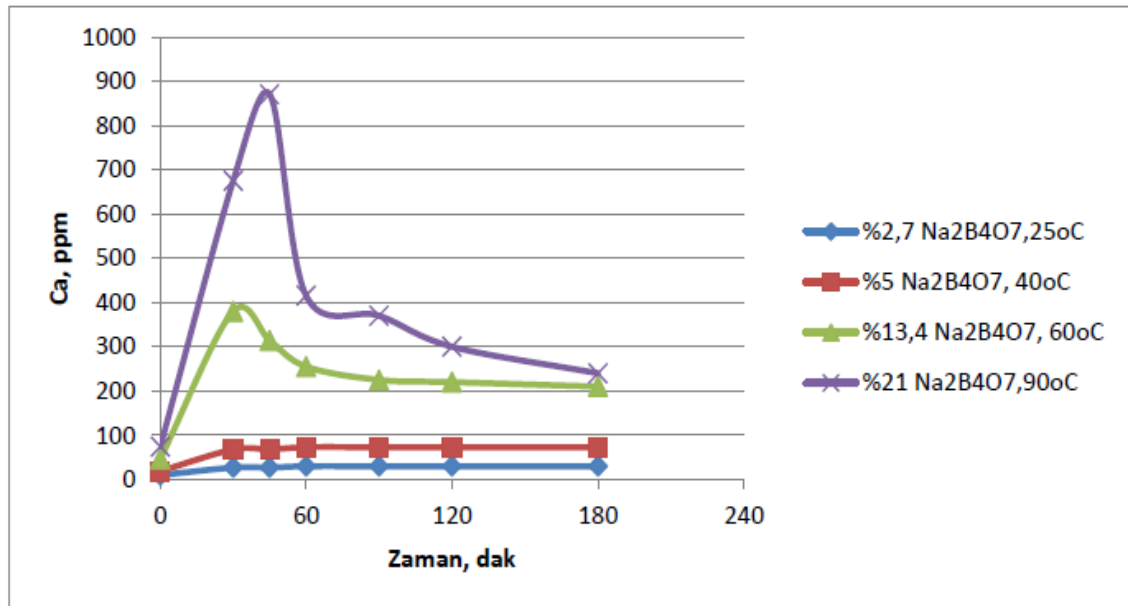
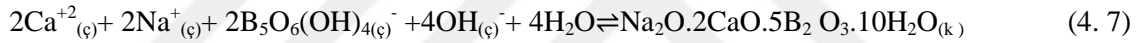
Bu amaçla değişik sıcaklık ve konsantrasyonlardaki boraks çözeltilerine üçer gram -100 µm üleksit ilave edilmiş ve belirtilen sürelerle karıştırılmıştır. Her bir deneme sonunda

elde edilen karışım süzölmüş ve süzöntüde Ca tayini yapılmıştır. Üleksitin farklı boraks konsantrasyonu, farklı sıcaklık ve sürelerde çözünmesinde çözeltiye geçen Ca konsantrasyon analiz değeri şekil 4. 7 da verilmektedir. Şekil 4. 7 nin incelenmesinden ilk 30 dakika içinde çözeltiye geçen Ca konsantrasyonunun maksimuma ulaştığı ve daha sonra azalma eğilimi gösterdiği görölmektedir.

Burada üleksitin çözünürlük davranışı şu şekilde ifade edilebilir:



Daha sonra çözeltideki diğeri Ca, Na ve pentaborat iyonları ile birlikte probertit olarak çökeltme olmakta ve çözeltideki Ca konsantrasyonu azalma eğilimi göstermektedir:

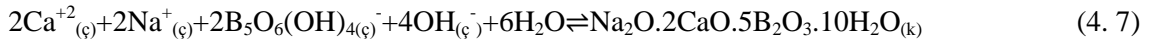
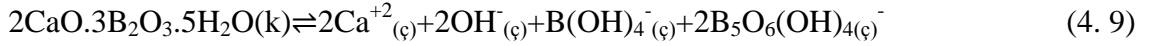


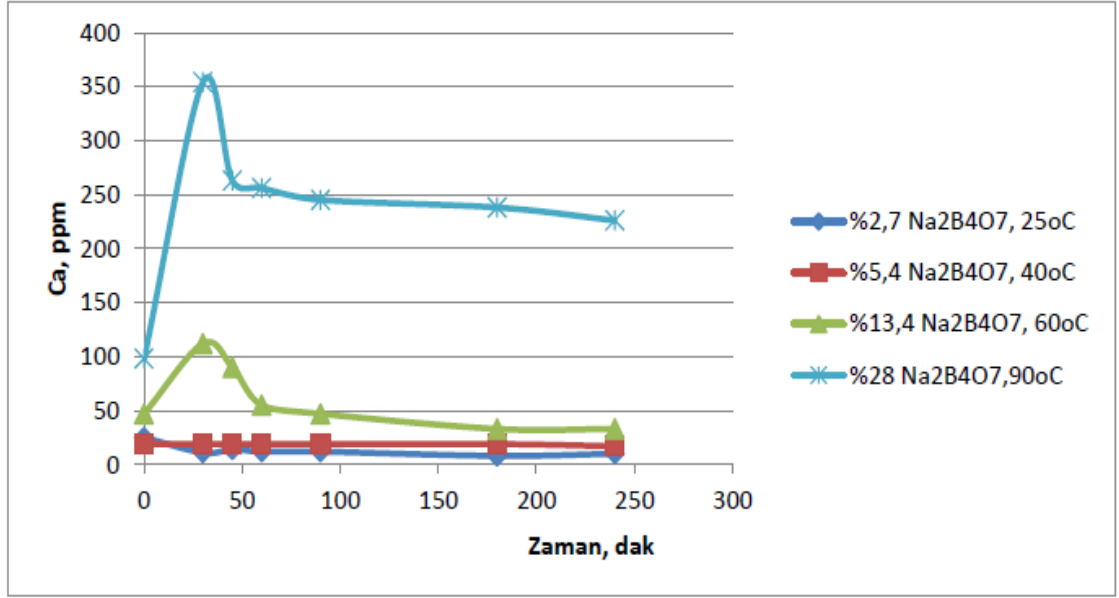
Şekil 4. 7 Değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlardaki boraks çözeltisinde üleksitin çözünürlüğü

4.1.3 Kolemanitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı

Kolemanitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışını anlamak için, değişik sıcaklıkta ve değişik konsantrasyonlardaki boraks çözeltilerine değişik sürelerde üçer gram -100 µm kolemanit ilave edilerek denemeler yapılmıştır. Her bir deneme sonunda elde edilen karışımlar süzölmüş ve süzöntülerde Ca tayini yapılmıştır. Kolemanitin farklı boraks konsantrasyonu, farklı sıcaklık ve sürelerde çözünmesinde çözeltiliye geçen Ca konsantrasyon analiz değeri şekil 4. 8 da verilmektedir.

Şekil 4. 8 in incelenmesinden %13,4 Na₂B₄O₇ konsantrasyonunda ve 60°C de %21 ve %28 Na₂B₄O₇ konsantrasyonlarında ve 90°C de kolemanitin boraks çözeltilerinde çözünörlüğünün sıcaklık ve boraks konsantrasyonunun artmasıyla arttığı ve ilk 30 dakikada maksimuma çıktığı ve daha sonra azalma eğilimi gösterdiği görölmektedir. %2,7 boraks konsantrasyonunda 25°C de ve %5,4 boraks konsantrasyonunda 40°C de ise kolemanitin çözünmediği anlaşılmaktadır. Burada kolemanitin çözünme ve probertit olarak çökme reaksiyonları şu şekilde ifade edilebilir:

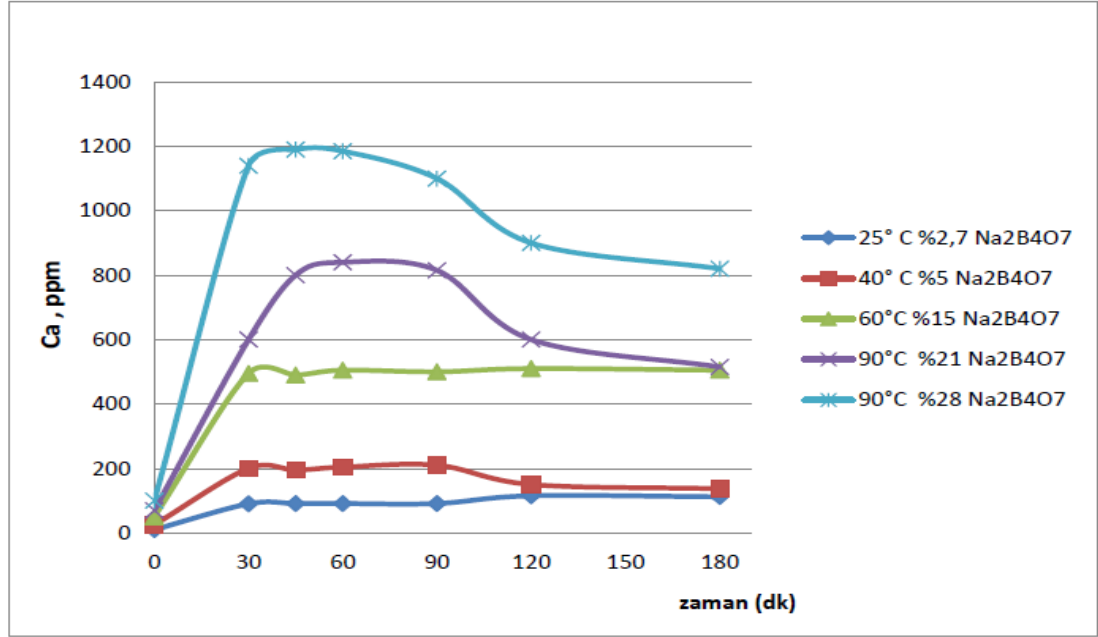




Şekil 4. 8 Değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyondaki boraks çözeltilerinde kolemanitin çözünürlüğü

4.1.4 Kalsitin boraks çözeltilerindeki çözünme davranışı

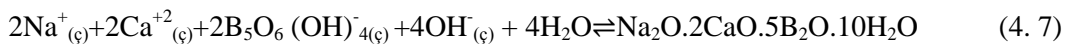
Kalsitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışını anlamak için, değişik sıcaklıkta ve değişik konsantrasyondaki boraks çözeltilerine 3 er gram -100 µm kalsit ilave edilerek değişik sürelerde denemeler yapılmıştır. Her bir deneme sonunda elde edilen karışımlar süzölmüş ve süzöntülerde Ca tayini yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4. 9 da grafik olarak verilmektedir. Kalsitin farklı boraks konsantrasyonu, farklı sıcaklık ve sürelerde çözünmesinde çözeltiliye geçen Ca konsantrasyon analiz değerleri şekil 4. 9 da verilmektedir.



Şekil 4. 9 Değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlardaki boraks çözeltilerinde kalsitin çözünürlüğü

Şekil 4. 9 un incelenmesinden kalsitin boraks çözeltilerinde çözünürlüğünün sıcaklığın ve boraks konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Özellikle yüksek boraks konsantrasyonlarında ve 90°C de çözeltiliye geçen Ca un bir maksimuma ulaştığı ve çözünme süresi uzadıkça Ca konsantrasyonunun azalma eğilimi gösterdiği anlaşılmaktadır. Ca iyonundaki azalma eğilimi probertit oluşumunu göstermektedir.

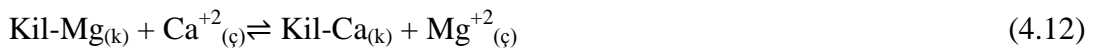
Bu oluşumun mekanizması şu şekilde ifade edilebilir:

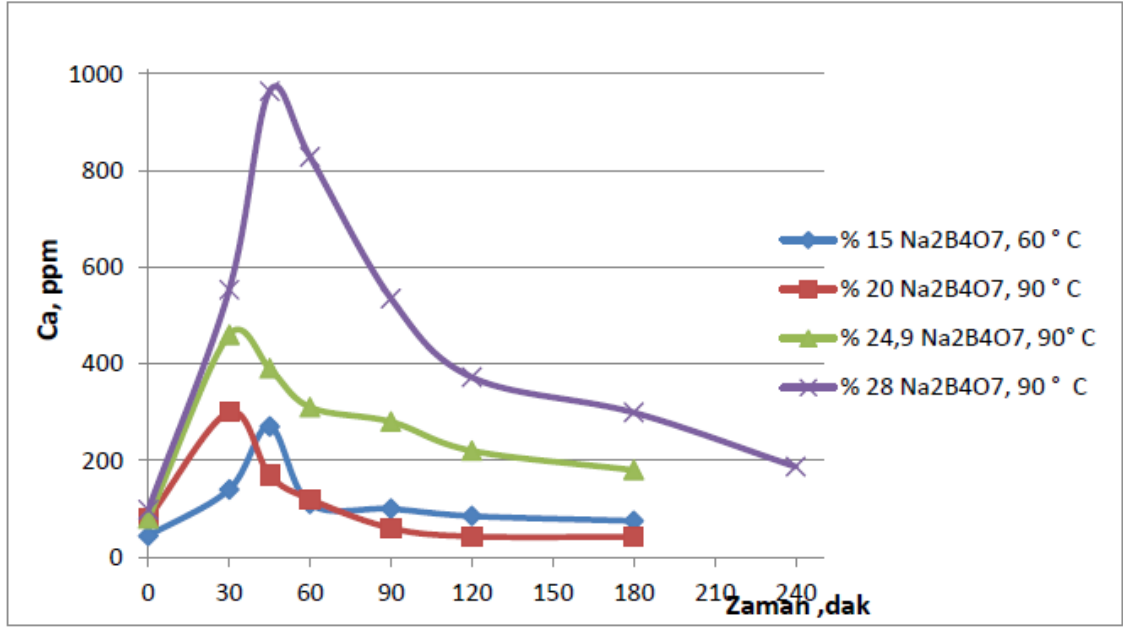


4.1.5 Kilin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı

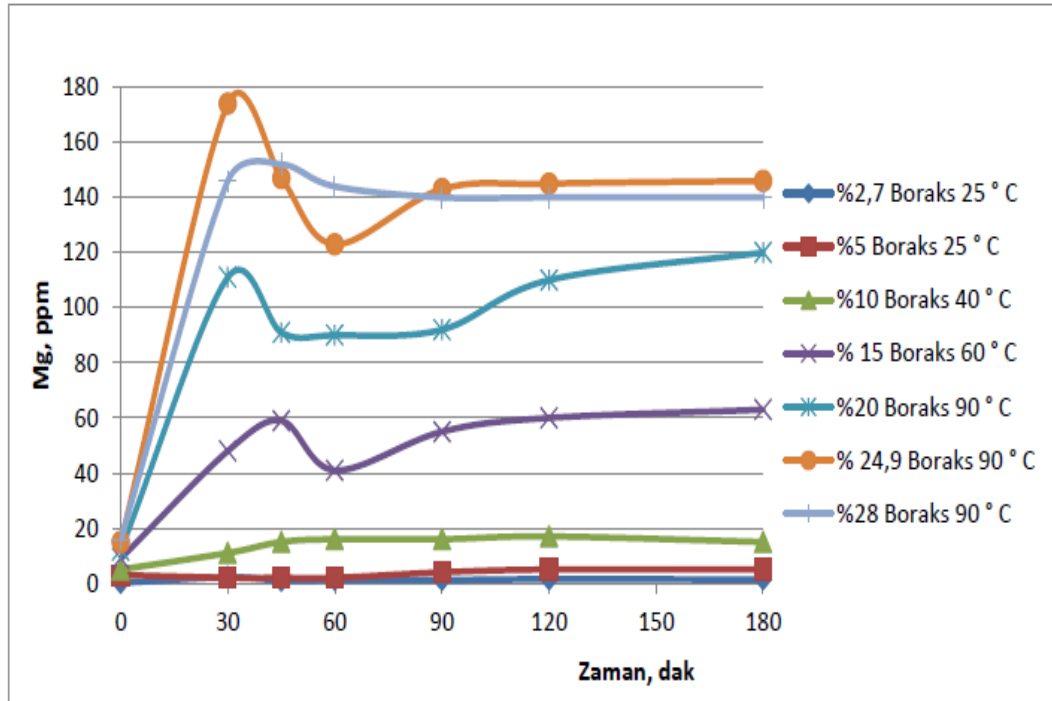
Kilin boraks çözeltilerindeki çözünme davranışı çözeltilere geçen Ca ve Mg değerleri göz önüne alınarak incelendi. Bu maksatla %2,5 ,%5, %10, %15, %22 ve %28 Na₂B₄O₇ içeren çözeltiler hazırlandı.

Bu çözeltilerin 150 mL lik örnekleri üzerine tinal sahasından alınmış 5'er g kil ilave edilerek 25°C, 40°C, 60°C ve 90°C sıcaklıklarda ve 30 dakikadan 180 dakikaya varan sürelerde bir çalkalayıcı içinde sabit sıcaklıkta çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda her bir karışım süzüldü ve süzüntülerde Ca ve Mg analizi yapıldı. Kilin farklı boraks konsantrasyonu, farklı sıcaklık ve sürelerde çözünmesinde çözeltilere geçen Ca ve Mg konsantrasyon analiz değerleri şekil 4. 10 ve şekil 4. 11 da verilmektedir. Şekil 4. 10 un incelenmesinden kildeki kalsiyumun sıcaklık ve boraks konsantrasyonu arttıkça daha fazla oranda çözeltilere geçtiği, ilk 30 veya 45 dakikada maksimum bir değere ulaştığı ve daha sonra azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Şekil 4. 11 de ise aynı şartlarda çözeltilere geçen magnezyum değerleri verilmektedir. Şekil 4. 10 ve Şekil 4. 11 karşılaştırıldığında kalsiyum konsantrasyonunun azaldığı yerlerde magnezyum konsantrasyonunun artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu da kil yapısındaki magnezyumun kalsiyumla yer değiştirdiğini ve tinalden boraks pentahidrat elde edilmesi esnasında çözeltideki magnezyumun asıl kaynağının kil mineralleri olduğunu göstermektedir. Buradaki reaksiyon şu şekilde gösterilebilir:





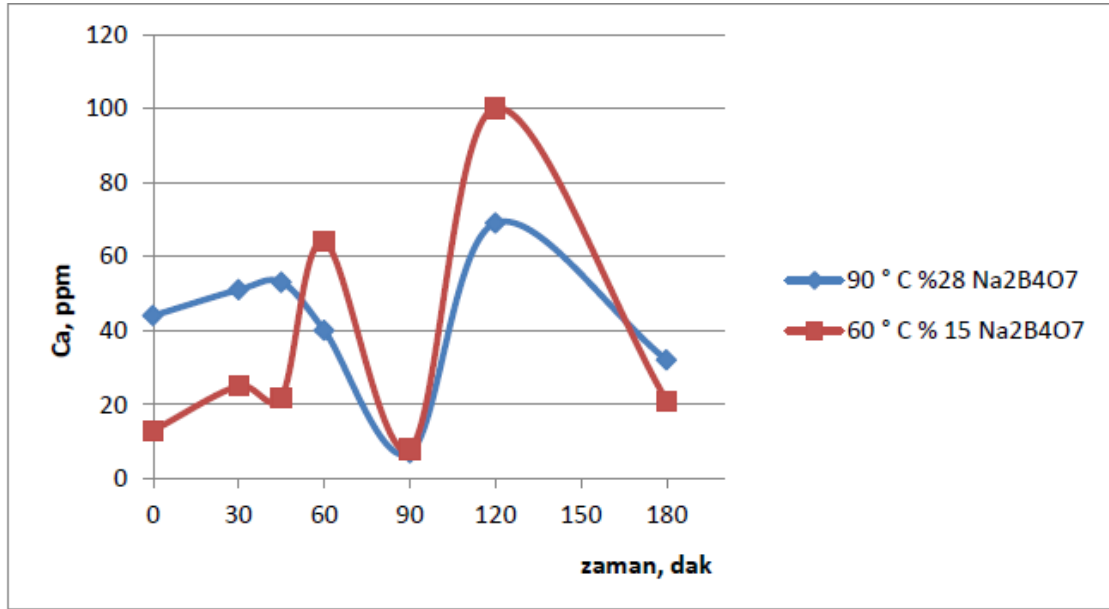
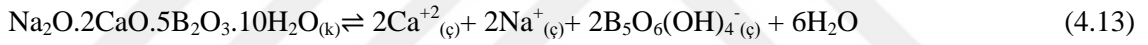
Şekil 4. 10 Değişik sıcaklık ve boraks konsantrasyonlarında kildeki Ca nun çözünme davranışı



Şekil 4. 11 Değişik sıcaklık ve boraks konsantrasyonlarında kildeki Mg' nun çözünme davranışı

4.1.6 Probertitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı

Bu çalışmalarda probertitin boraks çözeltilerinde çözünme davranışı çözeltiliye geçen Ca analiz edilerek incelendi. Bu maksatla %15 ve %28 Na₂B₄O₇ içeren çözeltilerden 150 mL lik örnekleri üzerine tinkal sahasından alınmış beşer g -100 µm lik probertit ilave edilerek 60°C ve 90°C sıcaklıklarda ve 30 dakikadan 180 dakikaya varan sürelerde bir çalkalayıcı içinde sabit sıcaklıkta çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda her bir karışım süzüldü ve süzüntülerde Ca analizi yapıldı. Probertitin farklı boraks konsantrasyonu, farklı sıcaklık ve sürelerde çözünmesinde çözeltiliye geçen Ca konsantrasyon analiz değerleri şekil 4. 12 de verilmektedir. Şekil 4. 12 ye göre başlangıç çözeltisindeki kalsiyum konsantrasyonunda periyodik azalmalar ve artmalar görülmektedir. Bu bakımdan tüvenan tinkalden elde edilen boraks çözeltilerinden kalsiyum giderimi için probertitin denenmesinde fayda olduğu düşünülmüştür. Burada aşağıda gösterilen bir denge reaksiyonunun meydana geldiği düşünülmüştür:



Şekil 4. 12 Probertitin değişik sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarındaki boraks çözeltilerinde çözünme davranışı

4.2 Sentetik Olarak Hazırlanan Çözeltilerde Kalsiyumun Giderilmesine Yönelik Çalışmalar

4.2.1 Sodyum karbonatla kalsiyum giderimi çalışmaları

Bu maksatla tüvenan tinkal kullanılarak 90°C de %28 lik bir boraks stok çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltden alınan 200 mL lik örnekler alınarak üzerine çözeltilerin %1, %2, %2,5 ve %3 ü oranlarında Na₂CO₃ ilave edilerek ve 90°C de 60 dak süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra süzülen karışımdan elde edilen çözeltilerde kalsiyum tayini yapılmıştır.

Bir diğer deney grubunda ise stok çözeltden alınan 200 mL lik örneklere %3 Na₂CO₃ ilave edilmiş, 90°C de 60 dak lık sürelerle ilaveten 120 ve 180 dakikalık denemeler yapılmıştır. Buradan elde edilen çözeltilerde de kalsiyum tayini yapılmıştır. %28 Na₂B₄O₇ içeren tinkal çözeltilerinde, farklı süre ve farklı oranlarda Na₂CO₃ çözünme öncesi ve çözünme sonrası Ca konsantrasyon değerleri çizelge 4. 2 de verilmiştir. Tablodaki sonuçlara çalışılan şartlarda kalsiyum giderimine belirgin bir katkısı bulunmamaktadır.

Çizelge 4. 2 %28 Na₂B₄O₇ içeren tinkal çözeltilerinden Na₂CO₃ ile kalsiyum giderme sonuçları

Deney No	Na ₂ CO ₃ Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk Ca ⁺² (ppm)	Son Ca ⁺² (ppm)
1	1	90	60	326	358
2	2	90	60	326	370
3	3	90	60	326	360
4	3	90	120	326	345
5	3	90	180	326	363

4.2.2 Kalsitin kalsiyum giderimine etkisi

Bu maksatla yapılan çalışmalarda Eti Maden İşletmelerinde üretilen boraks dekahidrat kullanılarak 90°C de %28 Na₂B₄O₇ stok çözeltisi kullanılmıştır. 179 ppm kalsiyum içerdiği belirlenen bu çözeltiden 200 mL lik örnekler alınarak içerisinde 5 g 100 µm' luk kalsit ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti hacminin %0, 1, 2, 2,5, 3 ve 4 ü oranlarında sodyum karbonat ilave edilerek elde edilen karışım 60 dakika süre ile çalkalanmış, süzölmüş ve süzöntüde kalsiyum tayini yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4. 3 de verilmektedir. Çizelge 4. 3 deki sonuçlara göre kalsit sodyum karbonat olmadığı zaman boraks çözeltisinde önemli derecede çözünmekte, sodyum karbonat varlığında ise çözünmemektedir. Keza, kalsitin çözünmesinin önlenmesin de çalışılan şartlarda Na₂CO₃ oranının belirgin bir etkisi görülmemektedir.

Çizelge 4. 3 Na₂CO₃ içeren %28 Na₂B₄O₇ çözeltilerinde kalsitin kalsiyum giderimine etkisi

Deney No	Na ₂ CO ₃ Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk Ca ⁺² (ppm)	Son Ca ⁺² (ppm)
1	0	90	60	179	933
2	1	90	60	179	185
3	2	90	60	179	170
4	2,5	90	60	179	184
5	3	90	60	179	173
6	4	90	60	179	151

4.2.3 Dolomitin kalsiyum giderimine etkisi

Bu maksatla yapılan çalışmalarda Eti Maden İşletmelerinde üretilen boraks dekahidrat kullanılarak 90°C de %28 Na₂B₄O₇ stok çözeltisi hazırlanmıştır. 179 ppm kalsiyum ve 75 ppm magnezyum içerdiği belirlene bu çözeltiden 200 mL lik örnekler alınarak

içerisine 5 g 100 µm dolomit ilave edilmiştir. Daha sonra çözelti hacminin %0, 1, 2, 2,5, 3 ve 4 ü oranlarında sodyum karbonat ilave edilerek elde edilen karışım 60 dak süre ile çalkalanmış ve daha sonra da süzölmüş ve süzöntüde kalsiyum ve magnezyum tayini yapılmıştır. %28 Na₂B₄O₇ içeren tinkal çözeltilerinde, farklı süre ve farklı oranlarda Na₂CO₃ ve 5 g dolomit ile çözünme öncesi ve çözünme sonrası Ca konsantrasyon değerleri çizelge 4. 4 de verilmiştir. Çizelge 4. 4 deki sonuçlara göre dolomit sodyum karbonatın olmadığı ortamda boraks çözeltisinin kalsiyum konsantrasyonunu önemli derecede artırmakta, fakat sodyum karbonat varlığında çözünmemektedir. Bir başka ifadeyle sodyum karbonat dolomit çözünmesini engellemektedir. Çözeltideki magnezyum seviyesinde ise Na₂CO₃ oranının artmasıyla hafif bir yükselme vardır. Çözeltiye dolomitten kalsiyum ve magnezyum geçmemesi için en uygun Na₂CO₃ oranının çözelti ağırlığının %2,5-3 ü kadar olduğu görölmektedir.

Çizelge 4. 4 %28 Na₂B₄O₇ içeren tinkal çözeltilerinden dolomit ile kalsiyum giderme sonuçları

Deney No	Na ₂ CO ₃ Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	İlk Ca ⁺² (ppm)	Son Ca ⁺² (ppm)	İlk Mg ⁺² (ppm)	Son Mg ⁺² (ppm)
1	0	90	60	179	874	75	62
2	1	90	60	179	237	75	69
3	2	90	60	179	210	75	69
4	2,5	90	60	179	193	75	78
5	3	90	60	179	171	75	83
6	4	90	60	179	171	75	93

4.2.4 Probertitin sentetik boraks çözeltisinde kalsiyum giderimine etkisinin optimizasyonu

Tinkalden boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat elde edilmesinde cevherden elde edilen derişik çözeltilerden kalsiyum giderilmesinde probertitin kullanıldığı bazı patentli çalışmalar mevcuttur(Nies, 1961). Ayrıca bu giderim esnasında giderimin etkinliğini

artırmak için katyonik flokülant kullanılmasının önerildiği bazı çalışmalar da vardır(Yavaşoğlu, 1993).

Bu çalışmada Taguchi optimizasyon tekniği kullanılarak dört parametre ve dört seviyeli 16 denemelik bir deney planına göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan parametreler ve seviyeleri Çizelge 4. 5 de, deneme planı ile deneme sonuçları ise Çizelge 4. 6 da verilmektedir. Bu çalışmalarda sentetik olarak hazırlanmış 1000 ppm Ca^{+2} içeren %28 lik $Na_2B_4O_7$ çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltilerden alınan 200 mL lik örnekler üzerine deney planına uygun şekilde katyonik flokülant ve aşırı kristali olarak probertit ilave edilmiş ve deney planında belirtilen sürelerde sıcaklığı ve çalkalama hızı kontrol edilebilen bir çalkalayıcı ile $90^{\circ} C$ de çalkalanmıştır. Aşırı kristali olarak -125 / +177 μm boyut aralığında probertit kullanılmıştır. Denemeler sonunda elde edilen karışımlar 2 -3 μm , 1-5 μm , 8-12 μm ve 11-12 μm gözenek çapı olan filtrelerle süzülüş, elde edilen süzüntülerde Ca^{+2} tayini yapılmıştır.

Çizelge 4. 5 Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametre seviyeleri			
		1	2	3	4
A	Filtre por boyutu (μm)	4-12	1-5	8-12	2-3
B	Karıştırma Süresi (dak)	30	60	120	180
C	Katyonik Sürfaktant (ppm)	1	2,5	5	10
D	Probertit miktarı(%)	0,5	1,0	2,0	3,0

Çizelge 4. 6 Sentetik çözeltilerden Ca⁺² giderimi için deney planı ve sonuçları

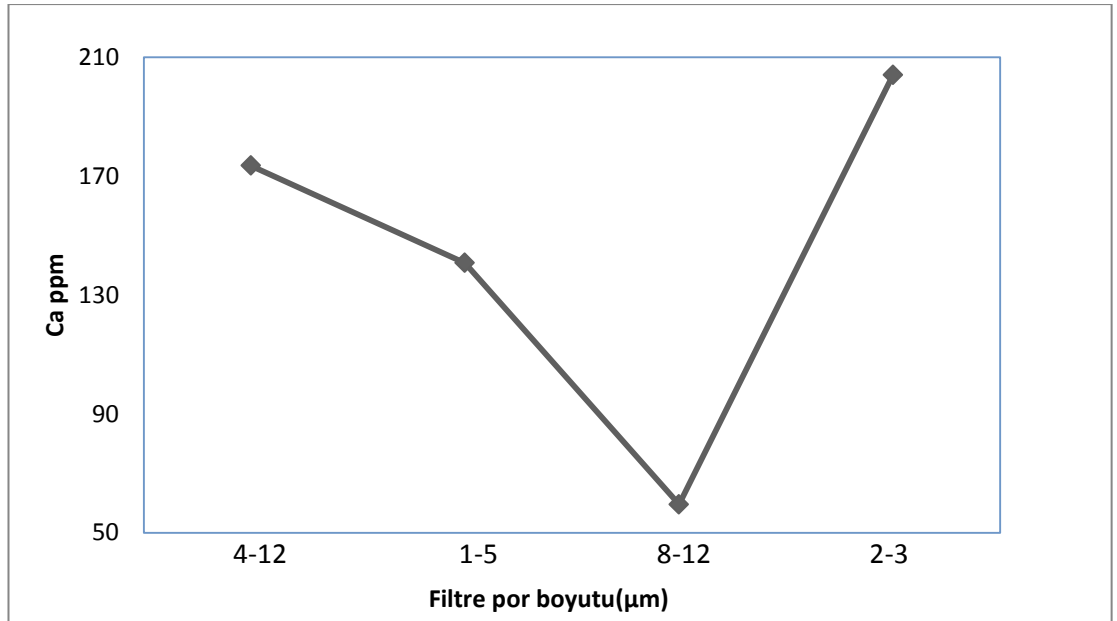
Deney No	Parametre ve Seviyeleri				İlk Ca ⁺² (ppm)	1.Deneme Ca ⁺² (ppm)	2.Deneme Ca ⁺² (ppm)	Ortalama Ca ⁺² (ppm)
	A	B	C	D				
1	1	1	1	1	996	393	407	400
2	1	2	2	2	996	190	170	180
3	1	3	3	3	996	72	76	74
4	1	4	4	4	996	39	41	40
5	2	1	2	3	996	223	239	231
6	2	2	1	4	996	20	19	20
7	2	3	4	1	996	213	227	220
8	2	4	3	2	996	94	90	92
9	3	1	3	4	996	49	47	48
10	3	2	4	3	996	27	29	28
11	3	3	1	2	996	9	11	10
12	3	4	2	1	996	154	150	152
13	4	1	4	2	996	200	232	216
14	4	2	3	1	996	368	392	380
15	4	3	2	4	996	98	94	96
16	4	4	1	3	996	120	128	124

A) Sentetik boraks çözeltilerinde Ca giderimine ait marjinal ortalama değerler

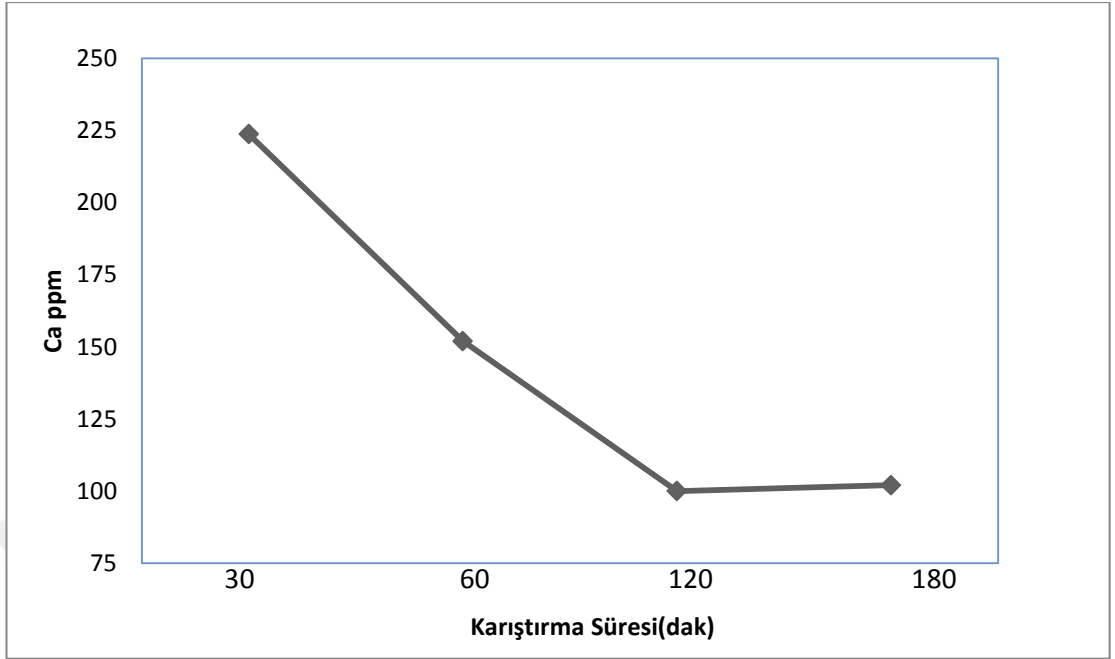
Çizelge 4. 6 de deney sonrası elde edilen kristallerde kalan Ca miktarlarına göre (3. 9) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4. 7'de verilmektedir. En iyi giderim küçük marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4. 13 ile Şekil 4. 16 arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar; filtre por boyutu 8-12 µm, karıştırma süresi 120 dk, katyonik sürfaktant 10 ppm ve % 3 probertittir.

Çizelge 4. 7 Ca giderimi için marjinal ortalama değerler

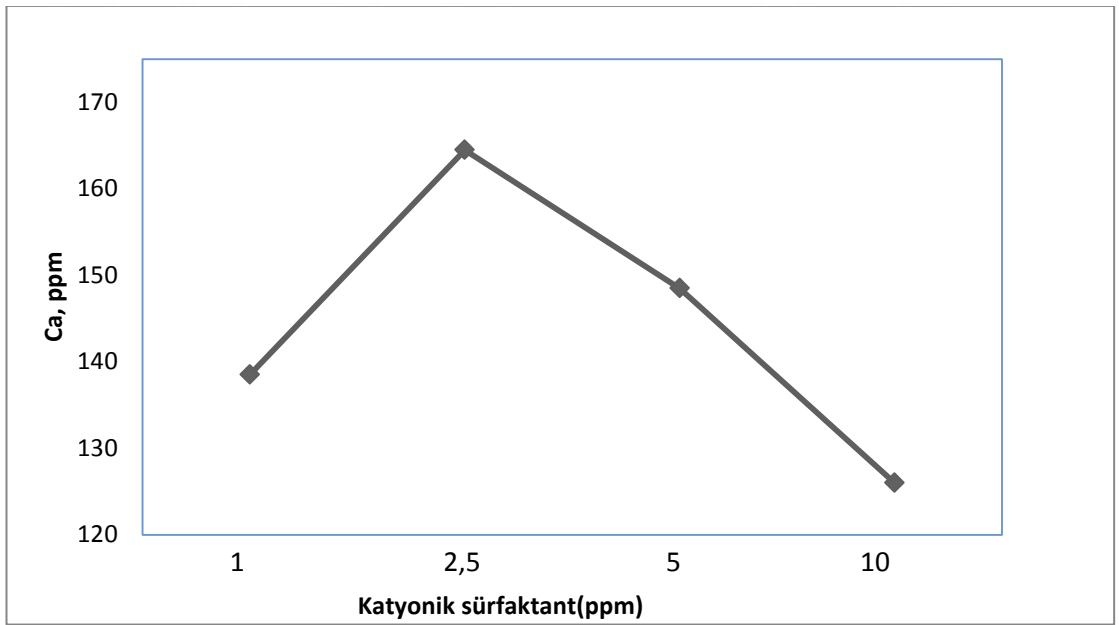
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: Filtre por boyutu(µm)	1	173,5
	2	140,75
	3	59,5
	4	204
B: Karıştırma Süresi(dak)	1	223,75
	2	152
	3	100
	4	102
C: Katyonik sürfaktant(ppm)	1	138,5
	2	164,5
	3	148,5
	4	126
D: Probertit miktarı(%)	1	288
	2	124,5
	3	114,25
	4	51



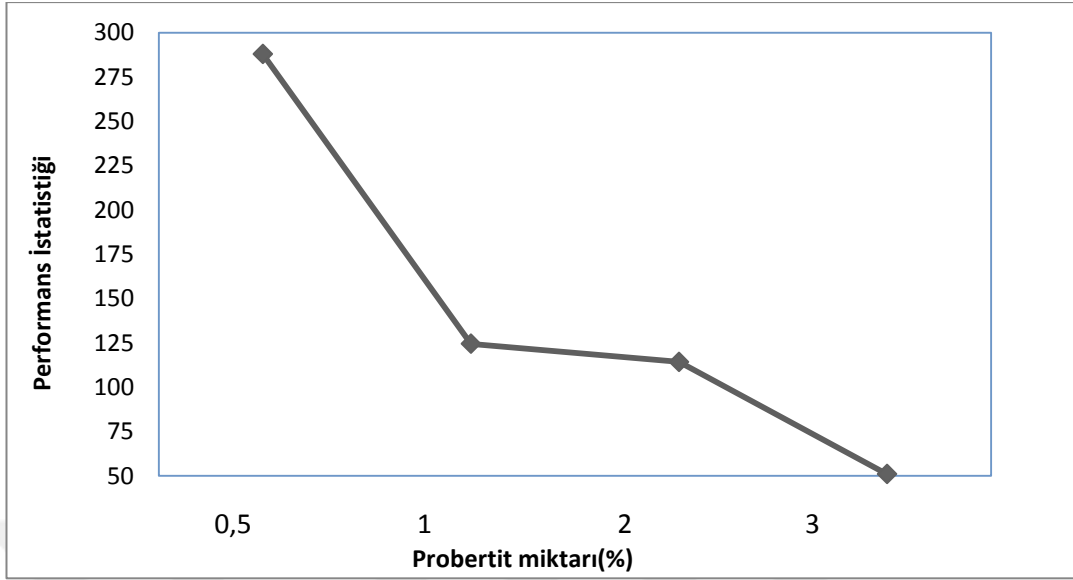
Şekil 4. 13 Filtre por boyutunun Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 14 Karıştırma süresinin Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 15 Katyonik sürfaktantın Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 16 Probertit miktarının Ca giderimine etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4. 8 deki F değerleri Ca giderimi için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir.

Çizelge 4. 8 Sentetik çözeltide kalsiyum giderimi varyans için varyans analizi

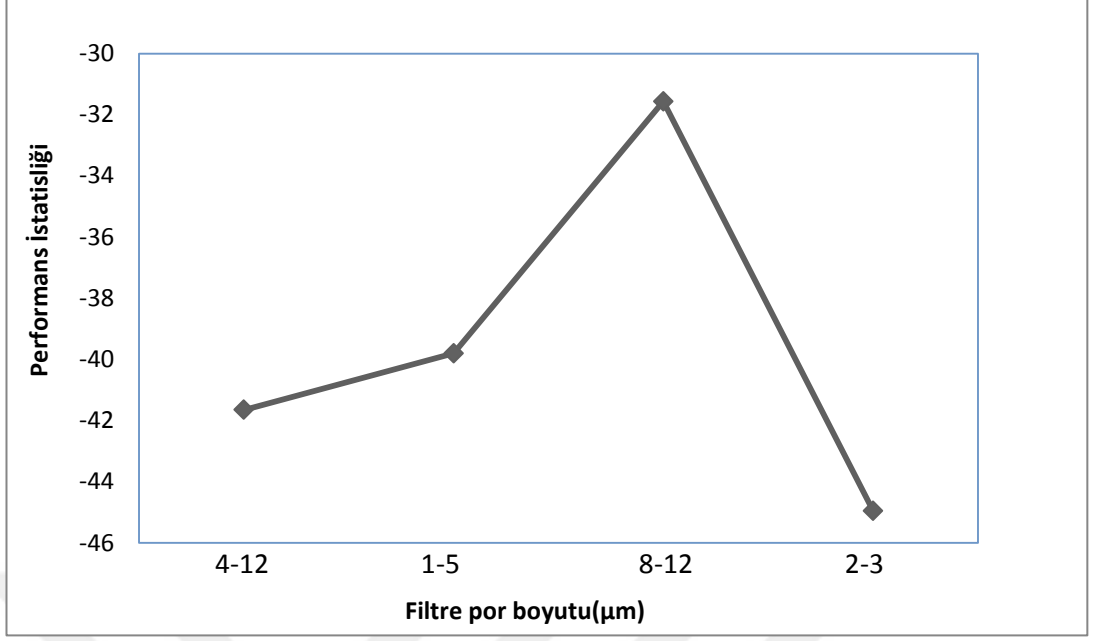
Parametreler		Serbestlik Derecesi (SD _i)	Kareler Toplamı (SS _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F	Etkinlik
A	Filtre por boyutu(µm,)	3	92970	30990	47,61	Etkin
B	Karıştırma süresi(dk)	3	80971	26990	41,47	Etkin
C	Katyonik sürfaktant(ppm)	3	6446	2149	3,30	Etkin değil
D	Probertit(%)	3	245383	81794	125,67	Etkin
	Hata	19	12367	651		
	Toplam	31	438138			

Ek1-2 deki tablodaki değerleri kullanarak, $F_{(3,19),0,99} = 5,01 / F_{(3,19),0,95} = 3,15$ olduğu görülür. Çizelge 4. 8 deki A, B, D parametrelerinin F değerleri Ek 1-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan bu parametreler etkindir. C parametresinin F değeri Ek 1-2 de bulunan F den küçük olduğundan etkin değildir. Buna göre en etkin parametre probertit miktarıdır. Onu sırasıyla, filtre por boyutu ve karıştırma süresi takip etmektedir ve katyonik sürfaktantın etkisi de pek görülmemektedir.

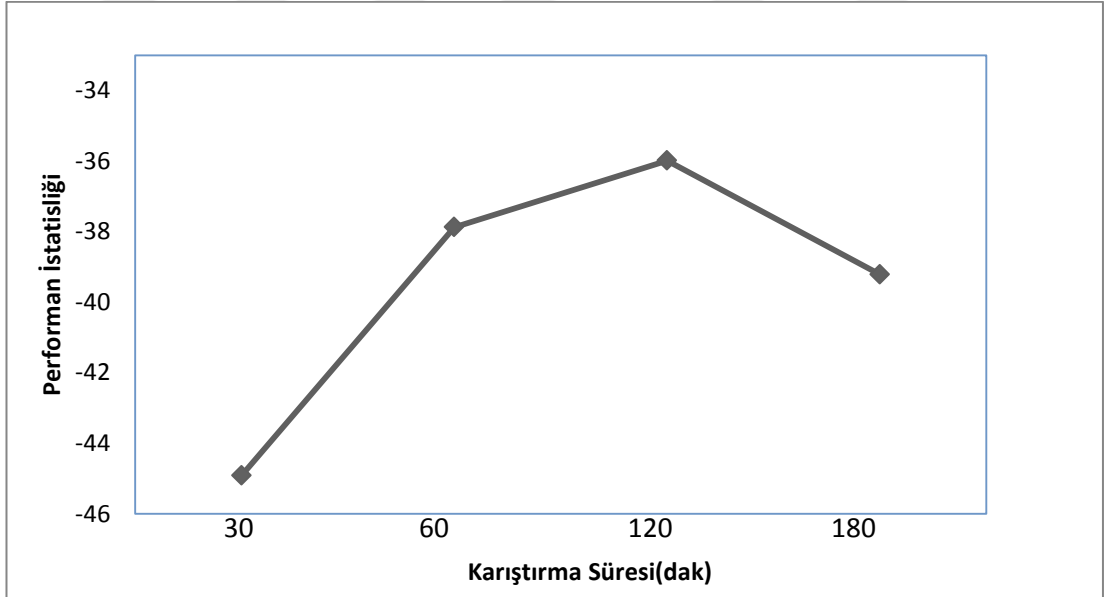
B) Sentetik boraks çözeltisinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği üzerine etkileri

Çizelge 4. 9 Sentetik boraks çözeltisinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği değerleri

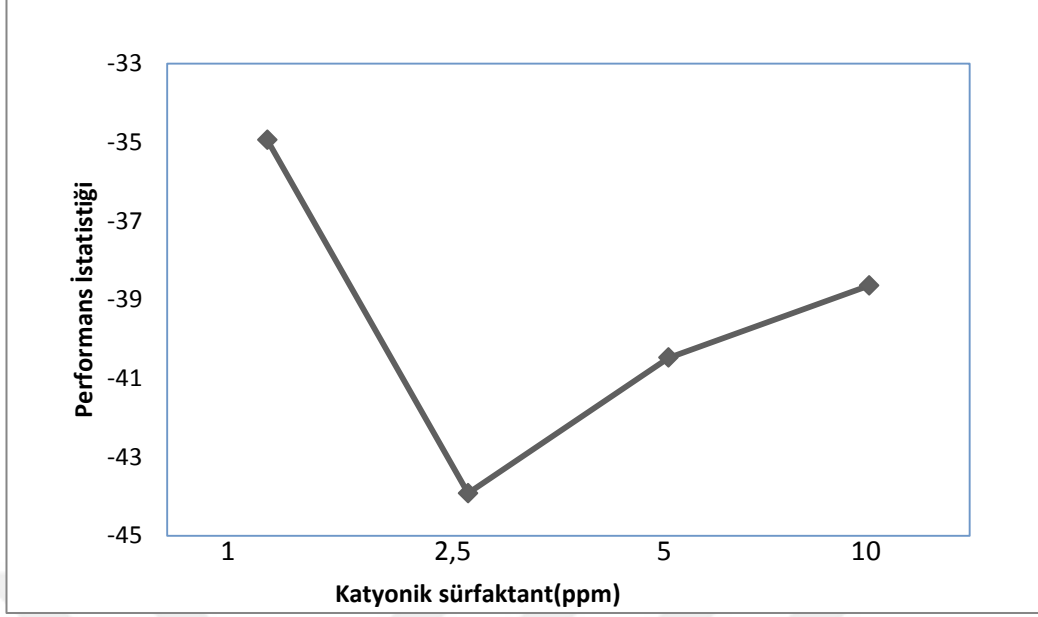
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: Filtre por boyutu(μm)	1	-41,6483
	2	-39,8029
	3	-31,5641
	4	-44,9583
B: Karıştırma Süresi(dak)	1	-44,9149
	2	-37,8678
	3	-35,9828
	4	-39,2081
C: Katyonik sürfaktant(ppm)	1	-34,9406
	2	-43,9203
	3	-40,4731
	4	-38,6396
D: Probertit miktarı(%)	1	-48,5333
	2	-37,7882
	3	-38,8717
	4	-32,7804



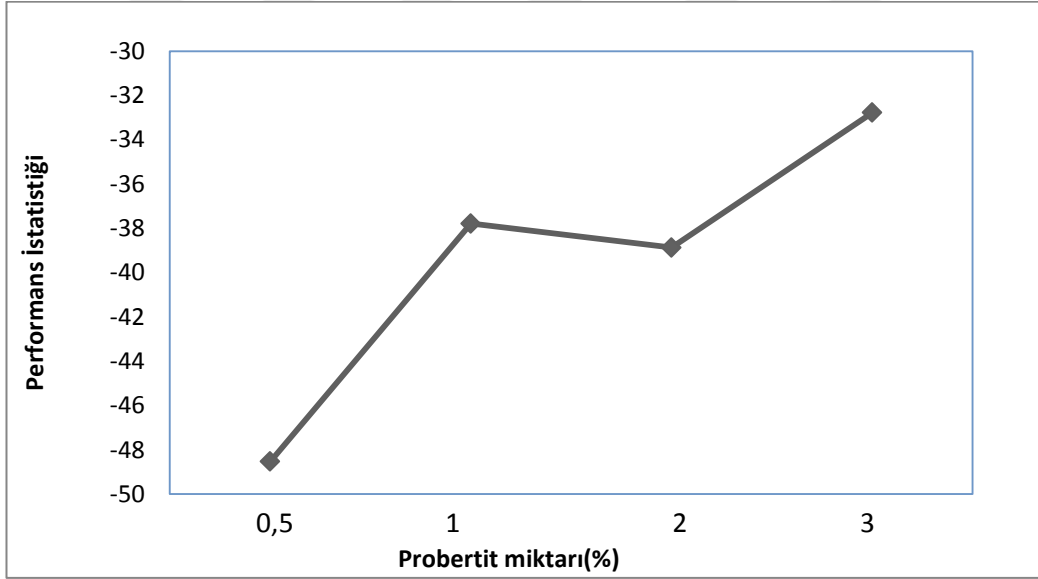
Şekil 4. 17 Sentetik boraks çözeltide kalsiyum gideriminde filtre por boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 18 Sentetik boraks çözeltide kalsiyum gideriminde karıştırma süresinin performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 19 Sentetik boraks çözeltide kalsiyum gideriminde katyonik sürfaktantın performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 20 Sentetik boraks çözeltide kalsiyum gideriminde probertit miktarının performans istatistiği üzerine etkisi

Diğer taraftan, Şekil 4. 17 - Şekil 4. 20 ve Çizelge 4. 9 (Ym2 tablosu) sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; 8-12 µm filtre por boyutu, 120 dk karıştırma süresi, 1 ppm katyonik sürfaktant ve % 3 probertit miktarı olarak belirlenmiştir.

C) Sentetik boraks çözeltisinde optimum çalışma şartlarında gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A3, B3, C1 ve D4 olduğu görülmektedir. Optimum şartlar altında tahmin edilen boraks penta kristallerdeki Ca miktarı 0 ppm ve bu şartlarda yapılan deneyde boraks penta kristallerindeki Ca miktarları 1,5 ve 1,2 ppm dir.

Çizelge 4. 10 Sentetik olarak hazırlanmış kalsiyum içeren boraks çözeltileriyle probertitin kalsiyum giderimine ait gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı değerleri

Parametreler		Optimum şart		1.Durum*		2. Durum**	
		Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A	Filtre por boyutu(μm ,)	8-12	3	8-12	3	8-12	3
B	Karıştırma süresi(dk)	120	3	120	3	180	4
C	Katyonik sürfaktant(ppm)	1	1	1	1	1	1
D	Probertit(%)	3	4	1	2	1	2
	Gözlemlenen değer	0,8		1,5		1,2	
	Tahmin edilen değer	0		0		0	
	Güven aralığı	0-60,51		0-60,51		0-60,51	

4.3 Tinkalden elde edilen boraks çözeltileriyle çalışma

4.3.1 Tinkal Çözeltisiyle 4 Parametrelili Optimizasyon Çalışması

Denemeler Taguchi optimizasyon tekniği kullanılarak dört parametre ve dört seviyeli 16 denemelik bir deney planına göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan

parametreler ve seviyeleri Çizelge 4. 11 de ve deneme planı ve deneme sonuçları ise Çizelge 4. 12 de verilmektedir.

Bu çalışmalarda tüvenan tinkalin 90°C de su ile çözülmesiyle elde edilen %28 Na₂B₄O₇ ve 600 ppm Ca⁺² içeren çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltilerden alınan 200 mL lik örnekler üzerine deney planına uygun şekilde katyonik flokülant ve aşu kristali olarak probertit ilave edilmiş ve deney planında belirtilen sürelerde sıcaklığı ve çalkalama hızı kontrol edilebilen bir çalkalayıcı ile 90°C de çalkalanmıştır. Aşu kristali olarak - 125/+177 µm boyut aralığında probertit kullanılmıştır. Denemeler sonunda elde edilen karışımlar 2-3 µm, 1-5 µm, 8-12 µm ve 11-12 µm gözenek çapı olan filtrelerle süzölmüş, elde edilen süzöntülerde Ca⁺² tayini yapılmıştır.

Çizelge 4. 11 Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametre seviyeleri			
		1	2	3	4
A	Filtre por boyutu (µm)	4-12	1-5	8-12	2-3
B	Karıştırma Süresi (dak)	30	60	120	180
C	Katyonik Sürfaktant (ppm)	1	2,5	5	10
D	Probertit miktarı(%)	0,5	1,0	2,0	3,0

Çizelge 4. 12 Tüvenan tinkalden hazırlanmış çözeltilerden Ca^{+2} giderimi için deney planı

Deney No	Parametre ve Seviyeleri				İlk Ca^{+2} (ppm)	1.Deneme Ca^{+2} (ppm)	2.Deneme Ca^{+2} (ppm)	Ortalama Ca^{+2} (ppm)
	A	B						
1	1	1	1	1	564	274	286	280
2	1	2	2	2	564	111	105	108
3	1	3	3	3	564	42	38	40
4	1	4	4	4	564	3	43	40
5	2	1	2	3	564	155	165	160
6	2	2	1	4	564	33	27	30
7	2	3	4	1	564	137	143	140
8	2	4	3	2	564	35	37	36
9	3	1	3	4	564	60	72	66
10	3	2	4	3	564	47	49	48
11	3	3	1	2	564	122	118	120
12	3	4	2	1	564	324	296	310
13	4	1	4	2	564	298	330	314
14	4	2	3	1	564	423	457	440
15	4	3	2	4	564	163	149	156
16	4	4	1	3	564	149	171	160

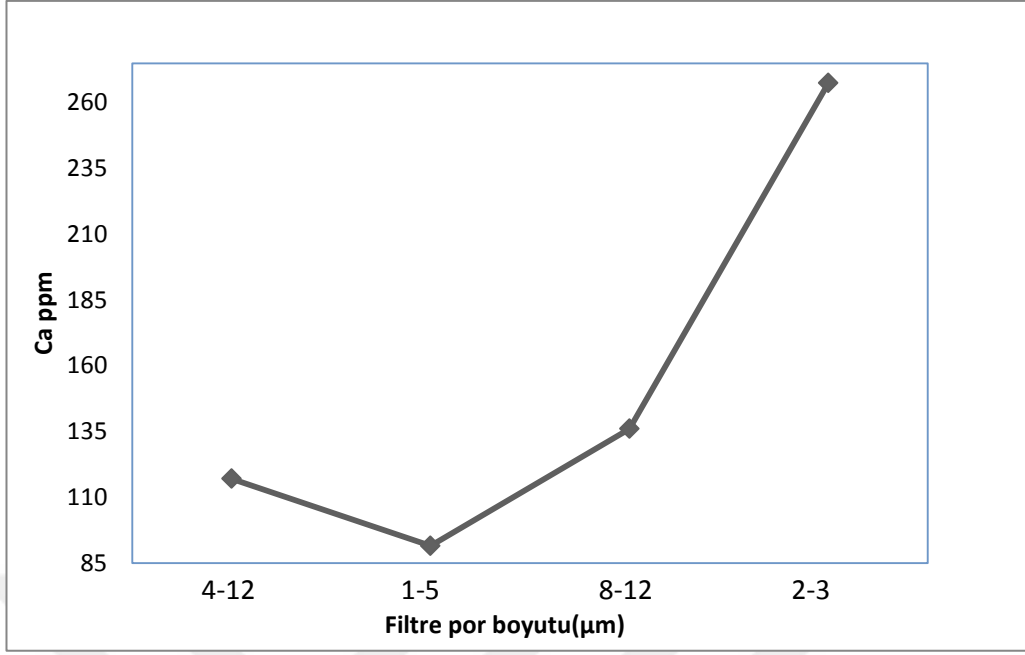
A) Tüvenan Tinkal Çözeltilerinden Ca Giderimine Ait Marjinal Ortalama Değerler

Çizelge 4. 12 de deney sonrası elde edilen kristallerde kalan Ca miktarlarına göre (3. 9) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4. 13’de verilmektedir. En iyi giderim küçük marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4. 21 ile Şekil 4. 24 arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu

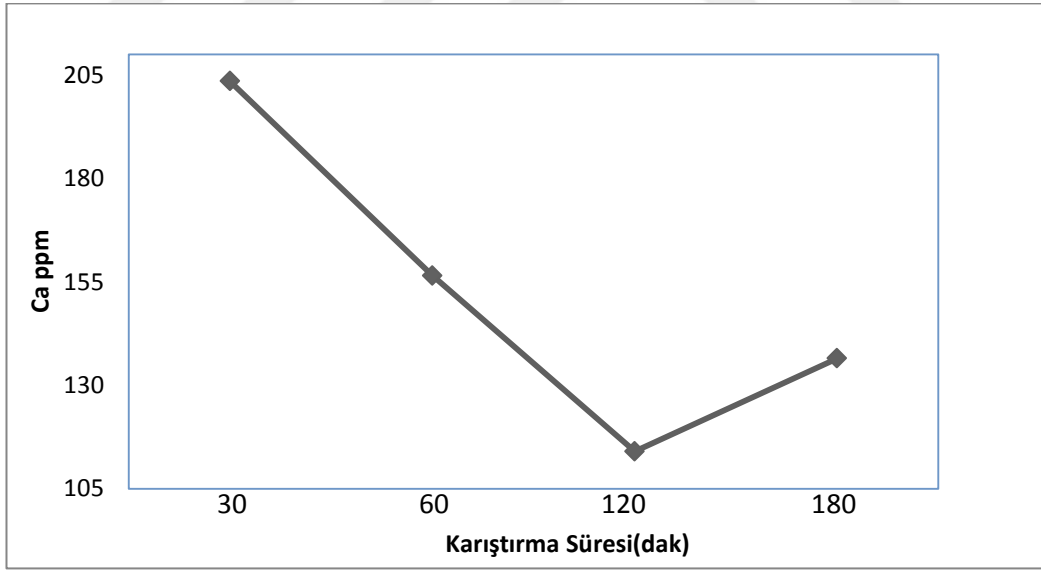
grafiklere göre optimum şartlar; filtre por boyutu 1-5 μm , karıştırma süresi 120 dk, katyonik sürfaktant 10 ppm ve % 3 probertittir.

Çizelge 4. 13 Ca giderimi için marjinal ortalama değerler

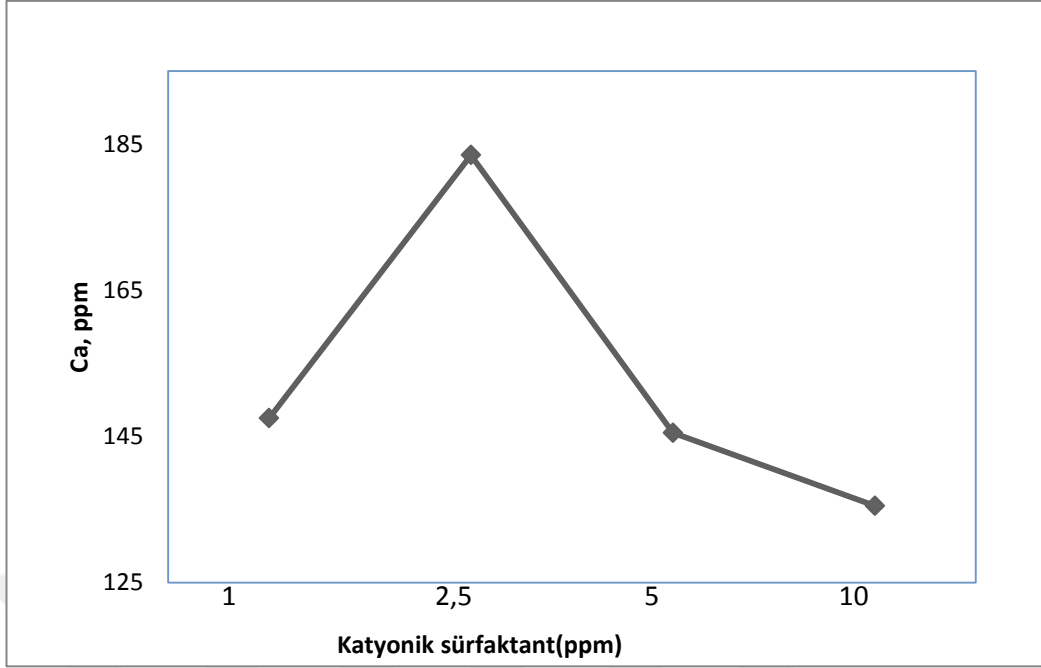
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Filtre por boyutu(μm)	1	117
	2	91,5
	3	136
	4	267,5
B: Karıştırma Süresi(dak)	1	203,5
	2	156,5
	3	114
	4	136,5
C: Katyonik sürfaktant(ppm)	1	147,5
	2	183,5
	3	145,5
	4	135,5
D: Probertit miktarı(%)	1	292,5
	2	144,5
	3	102
	4	73



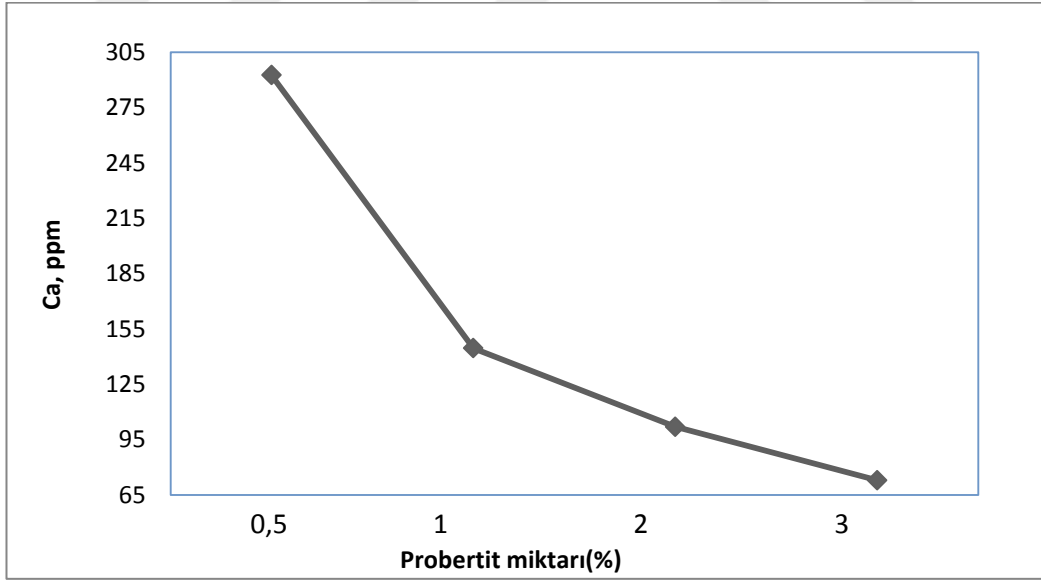
Şekil 4. 21 Filtre por boyutunun Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 22 Karıştırma süresinin Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 23 Katyonic sürfaktantın Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 24 Probertit miktarının Ca giderimine etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4. 14 deki F değerleri Ca giderimi için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir.

Çizelge 4. 14 Tinkal çözeltisinde kalsiyum giderimi için varyans analizi

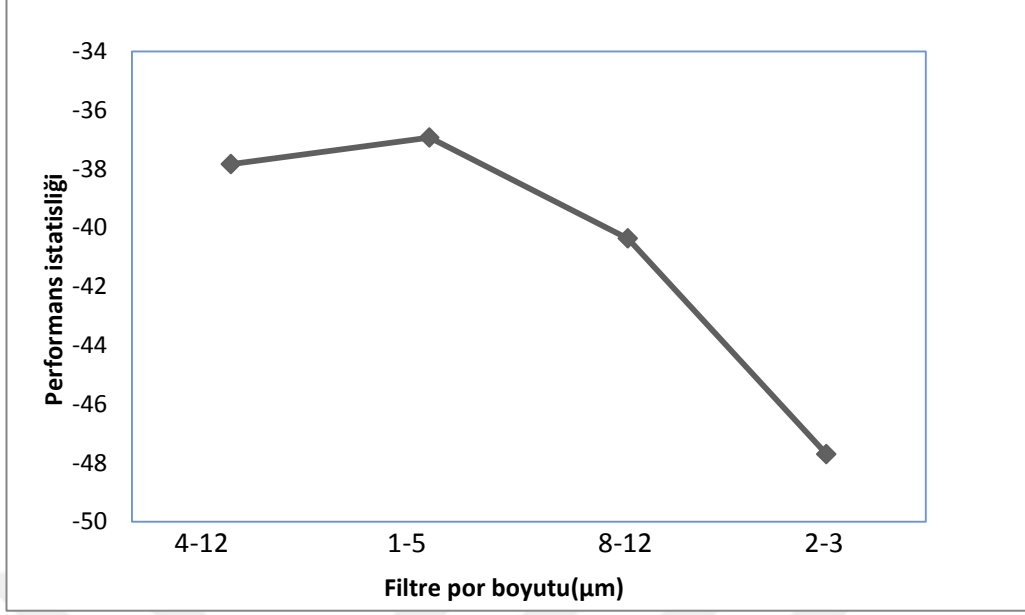
Parametreler		Serbestlik Derecesi (SD _i)	Kareler Toplamı (SS _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F	Etkinlik
A	Filtre por boyutu(µm,)	3	150376	50125	33,36	Etkin
B	Karıştırma süresi(dk)	3	37306	12435	8,28	Etkin
C	Katyonik sürfaktant(ppm)	3	11882	3961	2,64	Etkin değil
D	Probertit(%)	3	233816	77939	51,87	Etkin
Hata		19	28550	1503		
Toplam		31	461932			

Ek1-2 deki tablodaki değerleri kullanarak, $F_{(3,19),0,99} = 5,01 / F_{(3,19),0,95} = 3,15$ olduğu görülür. Çizelge 4. 6 deki A, B, D parametrelerinin F değerleri Ek 1-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan bu parametreler etkindir. C parametresinin F değeri Ek 1-2 de bulunan F den küçük olduğundan etkin değildir. Buna göre en etkin parametre probertit miktarıdır. Onu sırasıyla, filtre por boyutu ve karıştırma süresi takip etmektedir. Katyonik sürfaktantın etkisi de pek görülmemektedir.

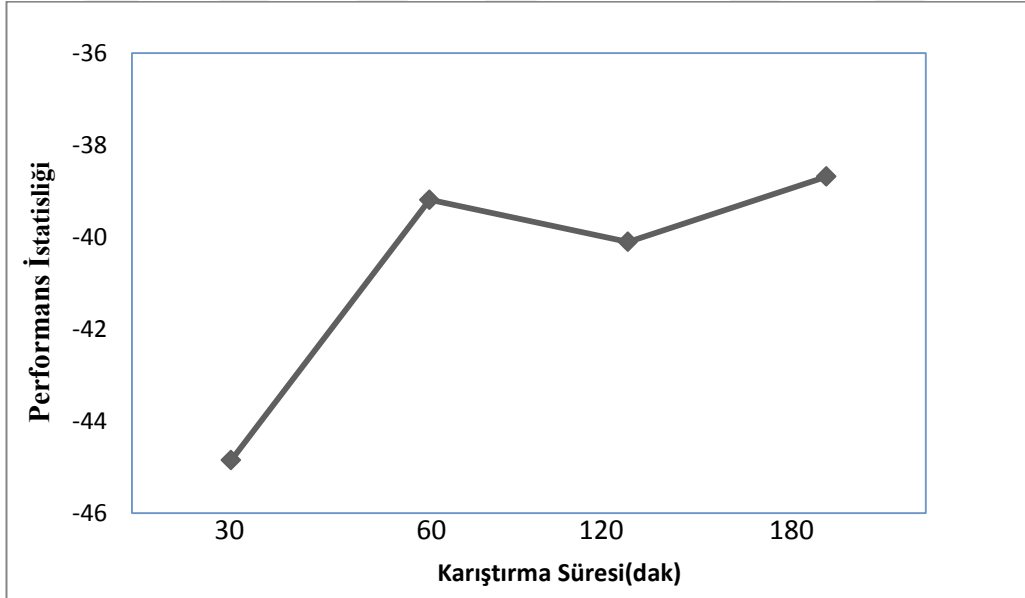
B) Tüvenan Tinkal Çözeltilerinde Ca Giderimine Ait Parametrelerin Performans İstatistiği Üzerine Etkileri

Çizelge 4. 15 Sentetik boraks çözeltilerinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği değerleri

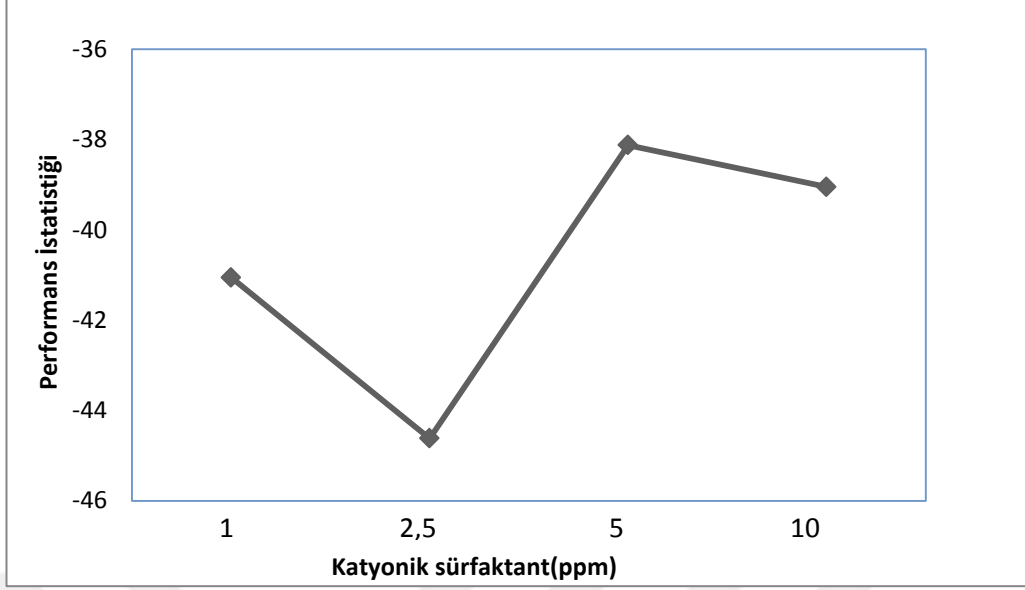
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Filtre por boyutu(µm)	1	-37,8373
	2	-36,9316
	3	-40,3686
	4	-47,6999
B: Karıştırma Süresi(dak)	1	-44,8521
	2	-39,1899
	3	-40,1082
	4	-38,6871
C: Katyonik sürfaktant(ppm)	1	-41,0546
	2	-44,6164
	3	-38,1209
	4	-39,0453
D: Probertit miktarı(%)	1	-48,6453
	2	-40,8340
	3	-38,4671
	4	-34,8909



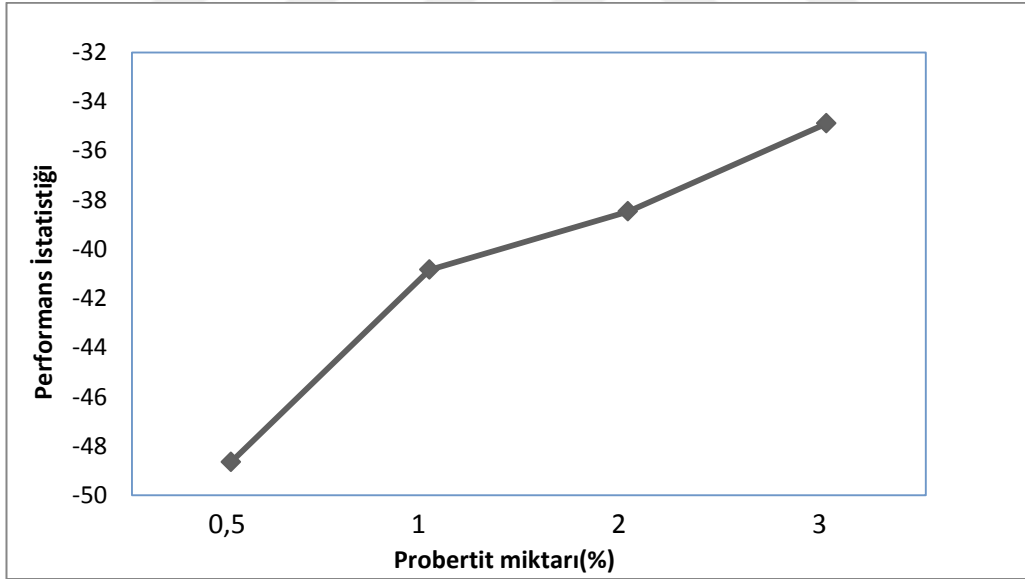
Şekil 4. 25 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde filtre por boyutunun performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 26 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde karıştırma süresinin performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 27 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde katyonik sürfaktantın performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 28 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde probertit miktarının performans istatistiği üzerine etkisi

Diğer taraftan, Şekil 4. 25 - Şekil 4. 28 ve Çizelge 4.15 (Ym2 tablosu) sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; filtre por boyutu 1-5 µm, karıştırma süresi 180 dk, katyonik sürfaktant 5 ppm ve % 3 probertittir.

C) Tinkal Çözeltisinde Optimum Çalışma Şartlarında Gözlemlenen ve Tahmin Edilen Ca Miktarı

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maximum yapan parametre seviyeleri A2, B4, C3 ve D4 olduğu görülmektedir. Optimum şartlar altında tahmin edilen boraks penta kristallerdeki Ca miktarı 0 ppm ve bu şartlarda yapılan deneyde boraks penta kristallerindeki Ca miktarları 0 ppm ve 1 ppm dir.

Çizelge 4. 16 Tinkal çözeltisinde kalsiyum içeren boraks çözeltileriyle probertitin kalsiyum giderimine ait gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı değerleri

Parametreler		Optimum şart		1.Durum*		2. Durum**	
		Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A	Filtre por boyutu(µm,)	1-5	2	1-5	2	1-5	2
B	Karıştırma süresi(dk)	180	4	120	3	60	2
C	Katyonik sürfaktant(ppm)	5	3	5	3	5	3
D	Probertit(%)	3	4	3	4	3	4
	Gözlemlenen değer	0		0		4	
	Tahmin edilen değer	0		0		6	
	Güven aralığı	0-9194		0,9194		0,9194	

4.3.2 Tinkal Çözeltisiyle 3 Parametrelili Optimizasyon Çalışması

Bu çalışmalarda tinkalden kalsiyum iyonlarının giderilmesinde filtre malzemesinin por boyutunun bir parametre olarak kullanılmasından vazgeçilmiştir. 4.2.4.2 bölümünde kullanılan diğer üç parametre ve bu parametreler için düzenlenmiş deney planı

kullanılmıştır. Parametreler ve seviyeleri Çizelge 4. 17 de, deney planı ve deneme sonuçları Çizelge 4. 18 de verilmektedir.

Çizelge 4. 17 Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametreler Seviyesi			
		1	2	3	4
A	Karıştırma Süresi (dak)	30	60	120	180
B	Katyonik Sürfaktant (ppm)	1	2,5	5	10
C	Probertit miktarı(%)	0,5	1,0	2,0	3,0

Çizelge 4. 18 Tüvenan tinkalden hazırlanmış çözeltilerden Ca^{+2} giderimi için deney planı(Üç parametrelili)

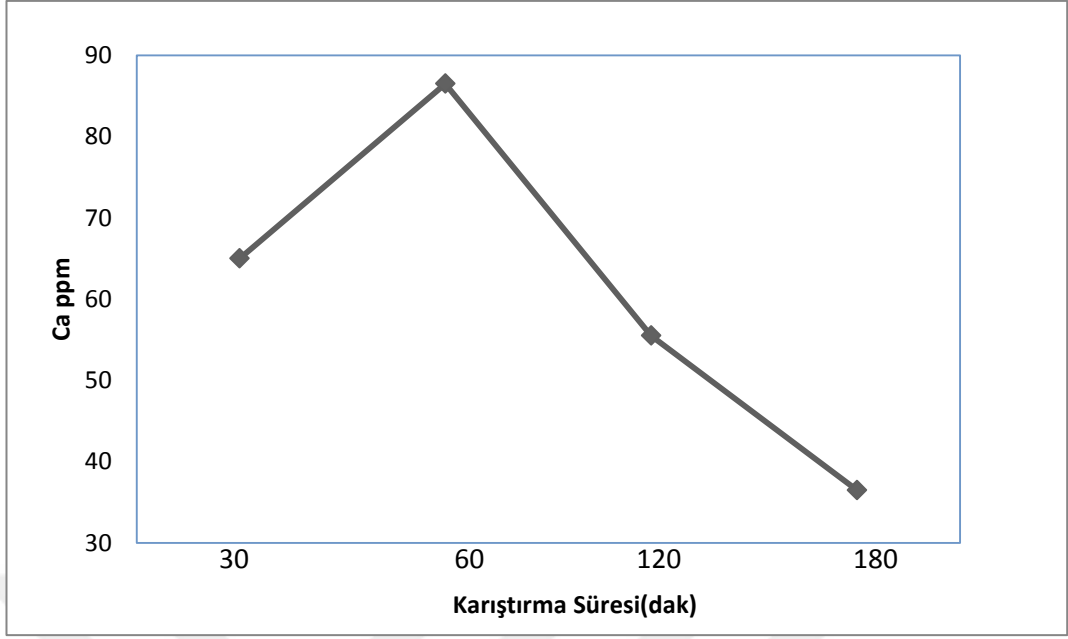
Deney No	Parametreler ve Seviyeler			İlk Ca ppm	1.Deneme Ca^{+2}	2.Deneme Ca^{+2}	Ortalama Ca ppm
	A	B	C				
1	1	1	1	234	117	123	120
2	1	2	2	234	82	78	80
3	1	3	3	234	37	39	38
4	1	4	4	234	24	20	22
5	2	1	2	234	129	135	132
6	2	2	1	234	158	146	152
7	2	3	4	234	33	27	30
8	2	4	3	234	30	34	32
9	3	1	3	234	57	55	56
10	3	2	4	234	58	54	56
11	3	3	1	234	74	70	72
12	3	4	2	234	37	39	38
13	4	1	4	234	29	27	28
14	4	2	3	234	30	34	32
15	4	3	2	234	32	40	36
16	4	4	1	234	47	53	50

A) Tüvenan Tinkal Çözeltilerinden Ca Giderimine Ait Marjinal Ortalama Değerler

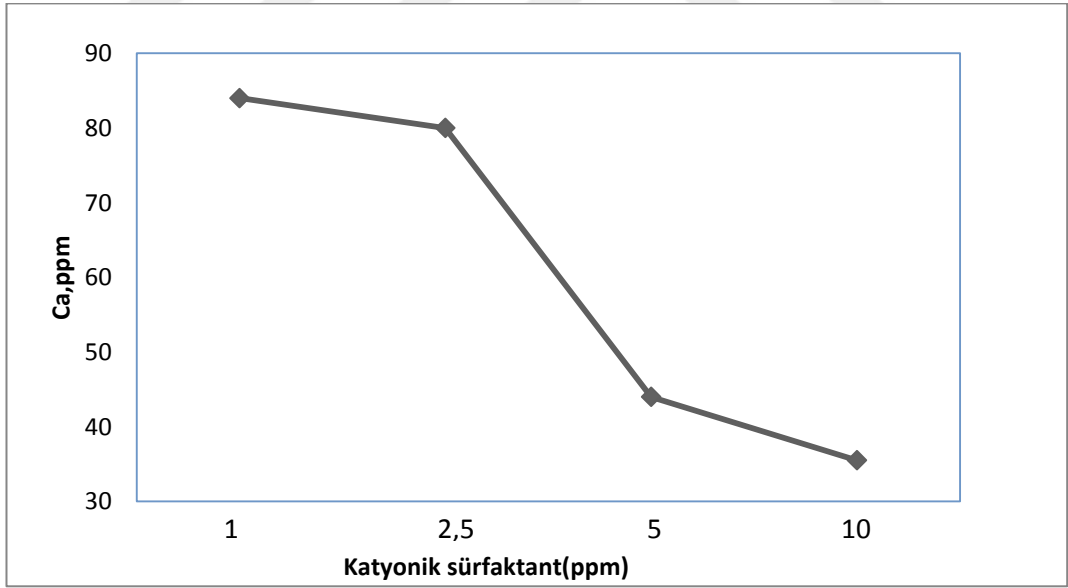
Çizelge 4.18 de deney sonrası elde edilen kristallerde kalan Ca miktarlarına göre (3. 9) eşitliği ile hesaplanan, parametrelerin marjinal ortalama değerleri (Y_m), Çizelge 4. 19'de verilmektedir. En iyi giderim küçük marjinal ortalama değerine göre her bir parametrenin etkisi Şekil 4. 29 ile Şekil 4. 32 arasındaki şekillerde verilmektedir. Bu grafiklere göre optimum şartlar; karıştırma süresi 180 dk, katyonik sürfaktant 10 ppm ve % 2 probertittir.

Çizelge 4. 19 Ca giderimi için marjinal ortalama değerler

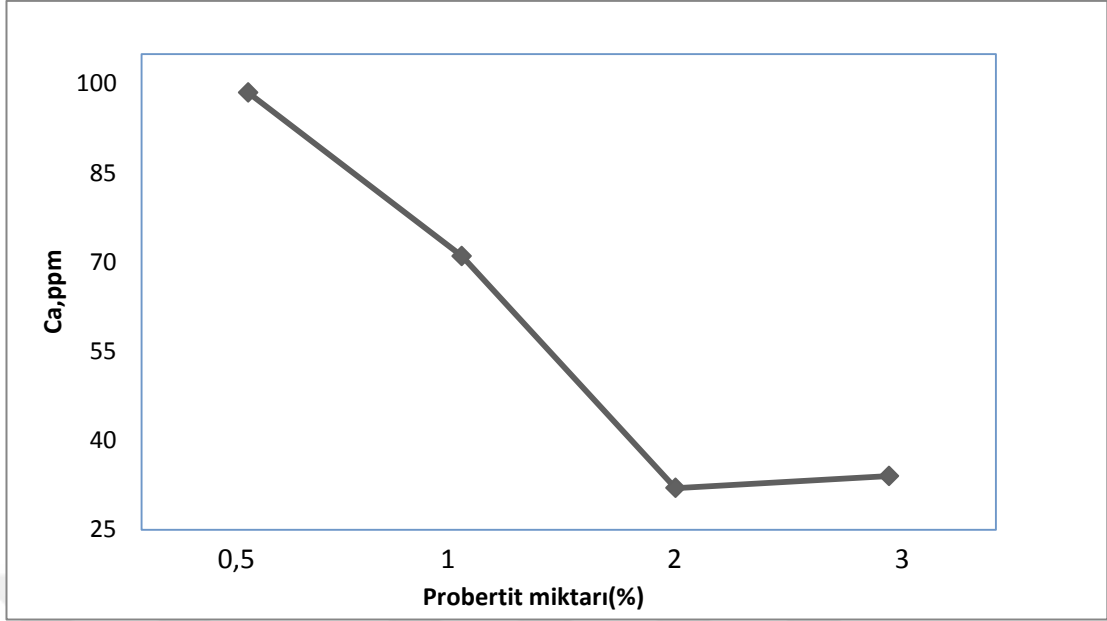
Parametreler	Seviyeler	Y_m
A: Karıştırma Süresi(dak)	1	65
	2	86,5
	3	55,5
	4	36,5
B: Katyonik sürfaktant(ppm)	1	84
	2	80
	3	44
	4	35,5
C: Probertit miktarı(%)	1	98,5
	2	71
	3	32
	4	34



Şekil 4. 29 Karıştırma süresinin Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 30 Katyonik sürfaktantın Ca giderimine etkisi



Şekil 4. 31 Probertit miktarının Ca giderimine etkisi

Varyans analizine göre Çizelge 4. 32 deki F değerleri Ca giderimi için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir.

Çizelge 4. 20 Tinkal çözeltisinde kalsiyum giderimi varyans için varyans analizi

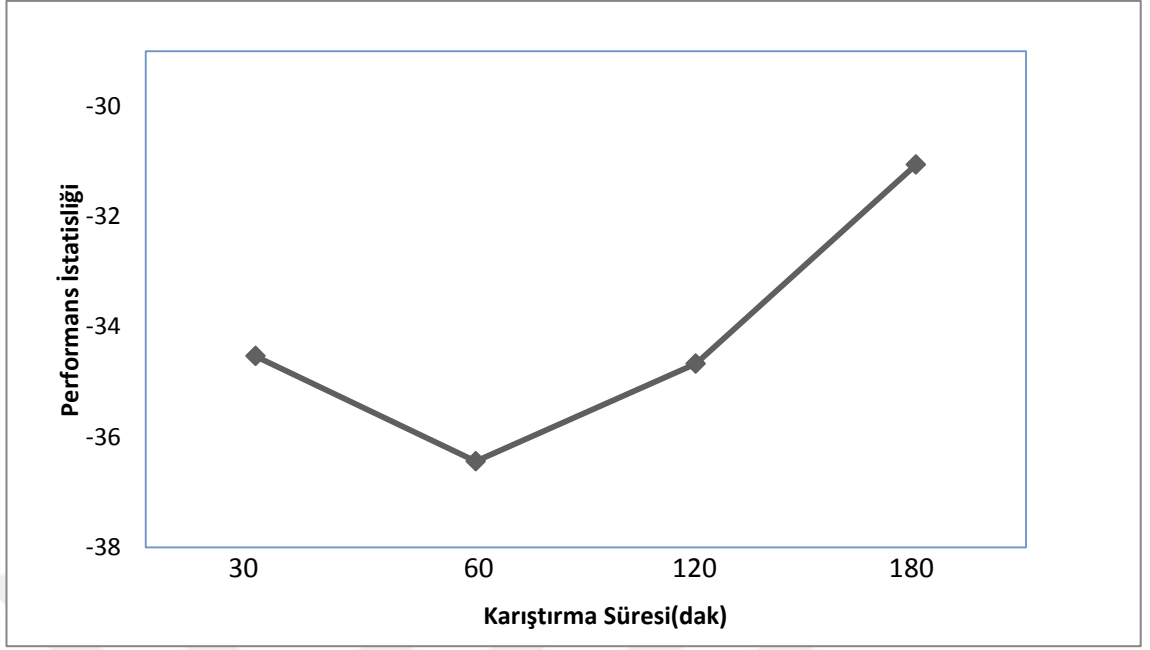
Parametreler	Serbestlik Derecesi (SD _i)	Kareler Toplamı (SS _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F	Etkinlik
A Karıştırma süresi(dk)	3	10373,5	3457,8	32,41	Etkin
B Katyonik sürfaktant(ppm)	3	14633,5	4877,8	45,72	Etkin
C Probertit(%)	3	21661,5	7220,5	67,68	Etkin
Hata	22	2347,0	106,7		
Toplam	31	49015,0			

Ek1-2 deki tablodaki değerleri kullanarak, $F_{(2,22),0,99} = 5,72 / F_{(2,22),0,95} = 3,44$ olduğu görülür. Çizelge 4. 6 deki tüm parametrelerinin F değerleri Ek 1-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan bu parametreler etkindir. En etkin parametre probertit miktarıdır. Onu sırasıyla, Katyonik sürfaktantın ve karıştırma süresi takip etmektedir.

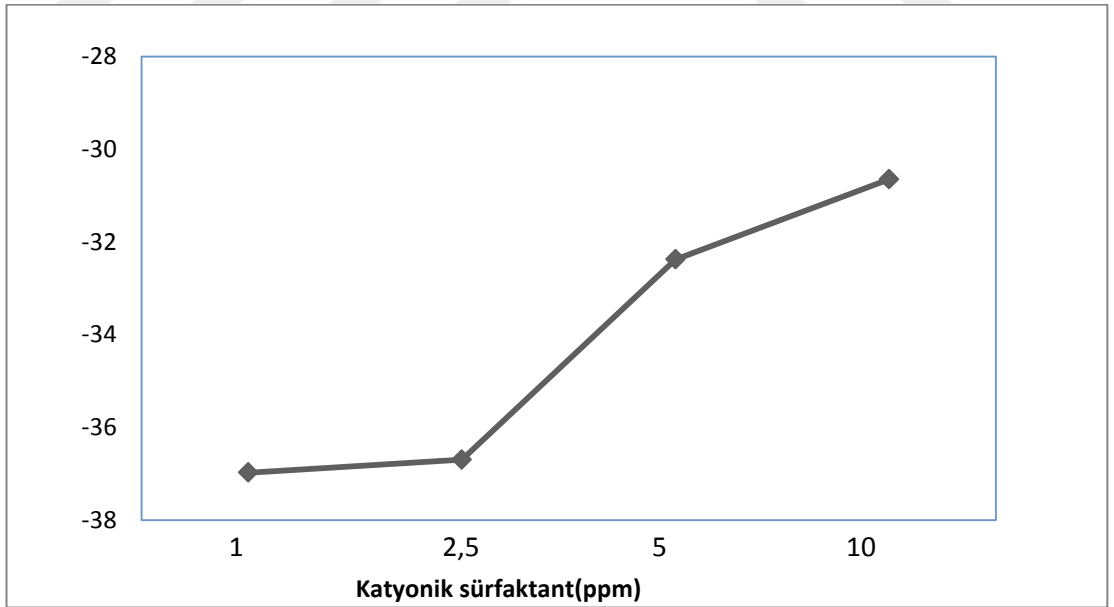
B) Tinkal zeltisinde Ca Giderimine Ait Parametrelerin Performans İstatistiği zerine Etkiler

Çizelge 4. 21 Tinkal zeltisinde Ca giderimine ait parametrelerin performans istatistiği değerleri

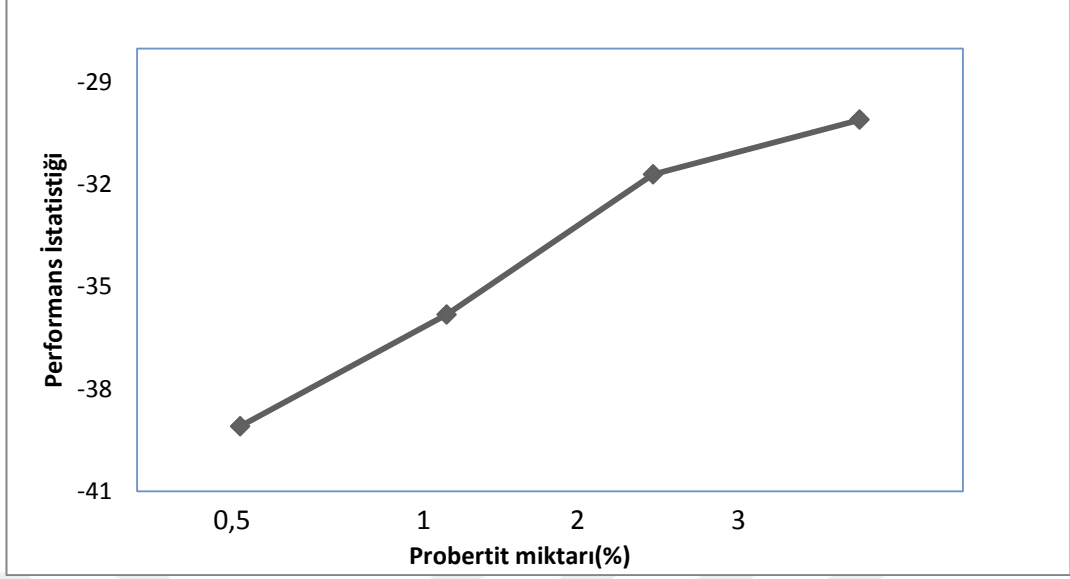
Parametreler	Seviyeler	Y _m
A: Karıştırma Süresi(dak)	1	-34,5334
	2	-36,4407
	3	-34,6708
	4	-31,0607
B: Katyonik sürfaktant(ppm)	1	-36,9785
	2	-36,6993
	3	-32,3784
	4	-30,6495
C: Probertit miktarı(%)	1	-39,0937
	2	-35,8141
	3	-31,7009
	4	-30,0970



Şekil 4. 32 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde karıştırma süresinin performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 33 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde katyonik sürfaktantın performans istatistiği üzerine etkisi



Şekil 4. 34 Tinkal çözeltide kalsiyum gideriminde probertit miktarının performans istatistiği üzerine etkisi

Diğer taraftan, Şekil 4. 32 - Şekil 4. 34 ve Çizelge 4.21 (Ym2 tablosu) sonuçlarına göre seçilen optimum şartlar; 180 dk karıştırma süresi, 10 ppm katyonik sürfaktant ve % 3 probertit miktarı olarak belirlenmiştir.

C) Tinkal çözeltide Optimum Çalışma Şartlarında Gözlemlenen ve Tahmin Edilen Ca Miktarı

Marjinal ortalama ve performans istatistik değerlerini maksimum yapan parametre seviyeleri A4, B4 ve C4 olduğu görülmektedir. Optimum şartlar altında tahmin edilen boraks penta kristallerdeki Ca miktarı 0 ppm ve bu şartlarda yapılan deneyde boraks penta kristallerindeki Ca miktarı 1,9 ve 2,5 dir.

Çizelge 4.22 Kalsiyum içeren boraks çözeltileriyle probertitin kalsiyum giderimine ait gözlemlenen ve tahmin edilen Ca miktarı değerleri

Parametreler		Optimum şart		1.Durum*		2. Durum**	
		Değer	Seviye	Değer	Seviye	Değer	Seviye
A	Karıştırma süresi(dk)	180	4	180	4	180	4
B	Katyonik sürfaktant(ppm)	10	4	10	4	5	3
C	Probertit(%)	3	4	2	3	3	4
	Gözlemlenen değer	1		1,9		2,5	
	Tahmin edilen değer	0		0		0	
	Güven aralığı	0-22,5		0-22,5		0-22,5	

4.4 Tüvenan Tinkalle Yapılan Çalışmalar

Bu cevherle yapılan çalışmalarda, öncelikle kalsiyum safsızlığının giderilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla su-tüvenan tinkal karışımlarına hiçbir katkı yapılmadan gerçekleştirilen denemelere ilaveten, sodyum karbonat, kalsit ve probertit katkılı denemeler yapılmıştır. Literatürde tinkal çözeltilerinden kalsiyumu gidermek için sodyum karbonatın tinkali çözme aşamasında karışıma ilave edilmesi, kalsit ve probertitin ise tinkalin çözünmesiyle elde edilen çözeltilere ilave edilmesi önerilmektedir (Nies and Kendall, 1962). Buradaki çalışmalarda önce hiçbir ilave yapılmaksızın tüvenan tinkal suda çözülmüş, daha sonra Bölüm 4. 2 de elde edilen sonuçlar da göz önüne alınarak sodyum karbonat, kalsit ve probertitin kalsiyum giderimindeki etkileri incelenmiştir.

4.4.1 Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünmesi

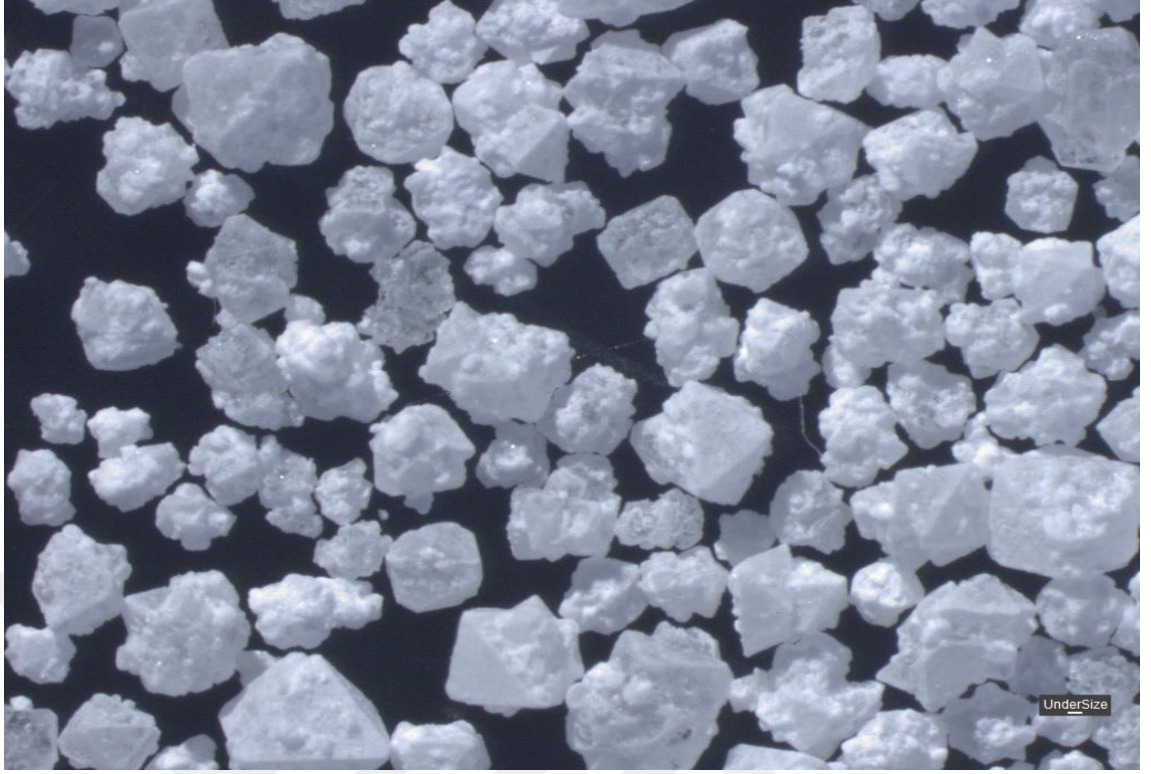
Bu çalışmalarda 2400 g %26,2 B₂O₃ içeren tüvenan tinkal 1600 g suda 90°C sıcaklıkta ve 30 dak süre ile çözülmüş, sonra flokülant ilavesiyle katılar çöktürülmüş ve

süzülmüştür. Elde edilen çözelti %28 Na₂B₄O₇ içermekte olup bu çözeltinin yoğunluğu 1,25 g/mL ye getirildikten sonra sıcaklık 70°C ye düşürülmüş ve bu sıcaklıkta 120 dak karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözelti-kristal karışımı süzölmüş, kristaller yaş olarak ve kurutulduktan sonra tartılmıştır. Elde edilen kristal ve çözeltilerde Ca⁺², Mg⁺², SiO₂, SO₄⁻² ve Cl⁻ tayinleri yapılmış, ayrıca, elde edilen kristallerin mikrofotografı alınmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 4. 23 de ve kristallerin mikrofotografı Şekil 4. 35 de verilmektedir.

Çizelge 4. 23 ve Şekil 4. 35 in incelenmesinden, kristallenmenin iyi olduğu, ancak derişik çözeltinin kalsiyum içeriğinin yüksek olmasından dolayı kalsiyumun oluşan kristaller üzerinde muhtemelen probertit olarak çöktüğü görölmektedir.

Çizelge 4. 23 Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünlmesiyle elde edilen kristal ve çözeltilerin analizi

Analiz edilen örnek	Analiz yapılan türler (ppm)				
	Ca ⁺²	Mg ⁺²	SiO ₂	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻
Derişik çözelti	563	51	228	-	-
Zayıf çözelti	500	51	696	-	-
Kristal	419	10	331	143	40



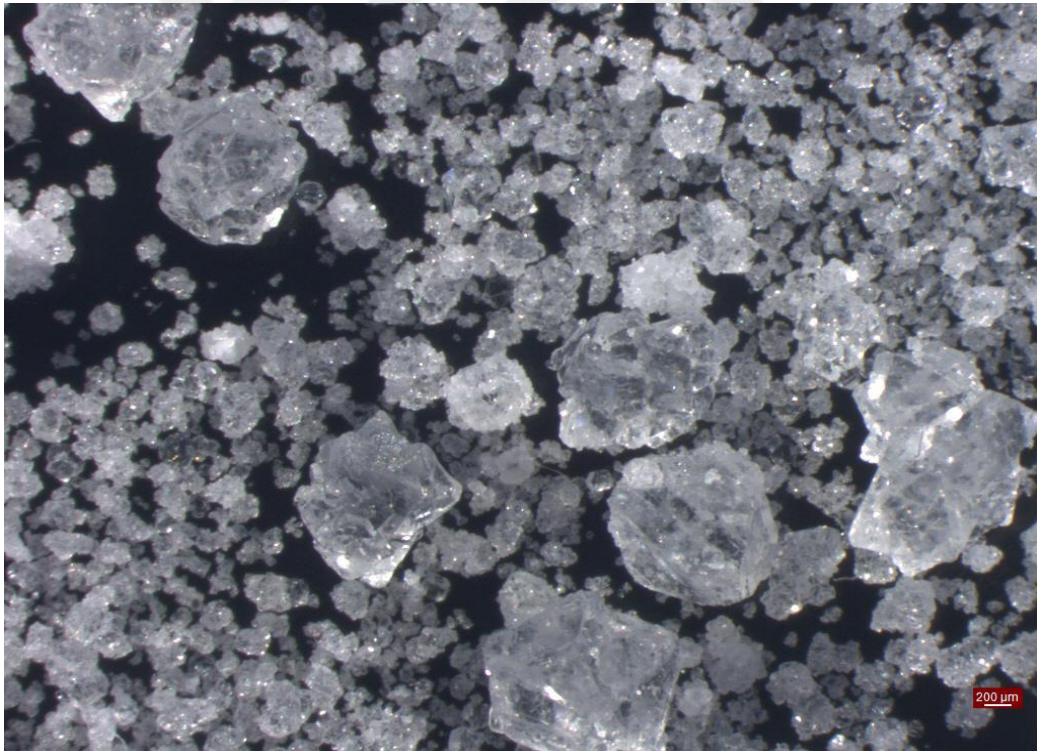
Şekil 4. 35 Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünmesiyle elde edilen kristalin mikrofotografı

4.4.2 Sodyum karbonatla çalışmalar

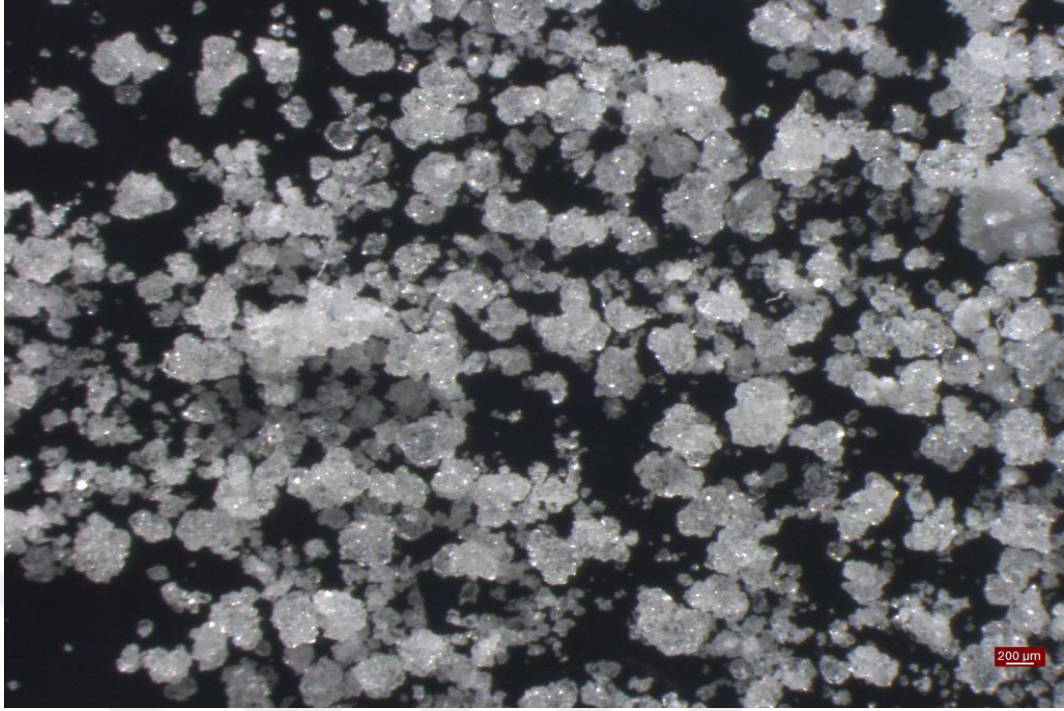
Halen işletmelerde sisteme zayıf çözelti ve tüvenan tinkalle beraber sodyum karbonat verilmektedir. Sodyum karbonat Bölüm 4.2.2 ve 4.2.3 de görüldüğü gibi tinkal çözeltisinde çözünürlüğü artan kalsit ve dolomit gibi minerallerin çözünmesini engellemektedir. Bu nedenle iki deneme yapılmıştır. Tüvenan tinkal ve su %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ elde edilecek şekilde ve karışımın %2,5 ve %3 ü kadar Na_2CO_3 ilavesiyle 30 dak süre ile karıştırılmış ve daha sonra elde edilen karışımlar flokülant yardımıyla süzölmüştür. Elde edilen çözeltiler 70°C ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 100 dak karıştırıldıktan sonra oluşan kristaller süzölmüş ve kurutulmuştur. Elde edilen kristal ve çözeltilerde Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , Cl^- ve SO_4^{-2} analizi yapılmıştır. Tüvenan tinkalden kalsiyum giderimine sodyum karbonat etkisin analiz sonuçları çizelge 4. 24 de verilmiştir. Tüvenan tinkalin doğrudan suda çözünmesiyle elde edilen kristalin mikrofotografı şekil 4. 36 ve şekil 4. 37 de verilmektedir.

Çizelge 4. 24 Tüvenan tinkalden kalsiyum giderimine sodyum karbonat etkisi

Deney No	Analiz edilen örnek	Na ₂ CO ₃ oranı %	Analiz yapılan türler (ppm)				
			Ca ⁺²	Mg ⁺²	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
1	Derişik çözelti	2,5	191	35	67	722	11
	Zayıf çözelti		210	29	77	826	14
	Kristal		305	24	46	90	11
2	Derişik çözelti	3	256	24	63	707	6
	Zayıf çözelti		205	36	65	523	14
	Kristal		259	25	52	128	10



Şekil 4. 36 Sodyum karbonat kullanılarak yapılan 1 nolu denemenin elde edilen kristalin mikrofotografı



Şekil 4. 37 Sodyum karbonat kullanılarak yapılan 2 nolu denemede elde edilen kristalin mikrofotografı

Çizelge 4. 24 incelendiğinde elde edilen kristallerin kalsiyum içerikleri kabul edilebilir değerin üzerindedir. Şekil 4. 36 ve 4. 37 deki kristaller incelendiğinde de kristallerin homojen olmayan bir tane boyutunda olduğu ve daha çok küçük ve yapışık olduğu gözlenmektedir.

4.4.3 Kalsitle tinkal çözeltilerinden kalsiyum giderimi

Bu çalışmalarda tüvenan tinkal ile su %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisi elde edecek şekilde karıştırılmış ve bu karışıma su içeriğinin %3 ü kadar Na_2CO_3 ilave edilmiştir. Bu karışım 90°C de 30 dak süre ile karıştırıldıktan sonra karışım anyonik flokülant desteği ile süzölmüştür. Elde edilen çözeltiye ağırlığının %2 si kadar 100 µm kalsit ilave edilerek 60 dak karıştırılmış ve daha sonra süzölerek çözelti alınmıştır. Elde edilen çözelti önce 79°C ye kadar soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 20 dak bekletilmiştir. Daha sonra 70°C ye soğutulmuş ve bu sıcaklıkta 90 dak bekletildikten sonra süzölerek kristal ve çözelti

ayrılmıştır. Sıcaklığın 79°C de sabit tutulup 20 dak beklenmesindeki amaç daha fazla nüve oluşmasına müsaade etmeden mevcut nüvelerin büyümesinin beklenmesi ve daha iyi bir kristal boyut dağılımı elde edilmesi isteğidir. Bu gerçekleştiğinde elde edilen kristallerde safsızlığın azalacağı düşünülmüştür. Burada elde edilen zayıf çözelti ve yeteri kadar tüvenan cevher kullanılarak deneme aynı şekilde tekrarlanmıştır. Bu şekilde peş peşe 3 denemelik bir seri çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerden elde edilen kristallerde ve çözeltilerde Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , Cl^- ve SO_4^{-2} analizleri yapılmıştır. Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat elde edilmesinde kalsit kullanarak kalsiyum giderilmesi sonucu kristal ve çözeltilerdeki Ca^{+2} , Mg^{+2} , SiO_2 , Cl^- ve SO_4^{-2} analizler sonuçları verilmiştir Çizelge 4. 25 incelendiğinde kalsit kullanılması halinde kalsiyum konsantrasyonu büyük ölçüde düşmektedir.

Çizelge 4. 25 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat elde edilmesinde kalsit kullanarak kalsiyum giderilmesi

Deney No	Analiz edilen örnek	Analiz yapılan türler (ppm)				
		Ca^{+2}	Mg^{+2}	SiO_2	SO_4^{-2}	Cl^-
1	Derişik çözelti	61	7	93	987	284
	Zayıf çözelti	61	7	88	1148	425
	Kristal	38	5	88	109	71
2	Derişik çözelti	32	5	121	1550	284
	Zayıf çözelti	37	6	134	1833	425
	Kristal	29	5	55	311	71
3	Derişik çözelti	31	7	169	2286	283
	Zayıf çözelti	42	11	217	3265	34
	Kristal	24	5	126	600	141

4.4.4 Probertit kullanarak tinkal çözeltilerinden kalsiyum giderimi

Bu denemelerde 4.2.4 optimizasyonda elde edilen optimum şartlar kullanılmıştır. Bu denemelerde katı/sıvı oranı 1,45 olacak şekilde (%28 Na₂B₄O₇ elde edecek oranda) tüvenan cevher su ile 90°C de 30 dakika karıştırılmış ve daha sonra anyonik flokülant desteği ile süzölmüştür. Elde edilen çözeltiye optimum şartlara tekabül eden miktarlarda katyonik flokülant ve probertit ilave edilerek 90°C de karıştırılmış ve daha sonra süzölerek berrak çözelti elde edilmiştir. Bu çözeltilerin yoğunluğu 1,25 g/mL ye getirildikten sonra 79°C de 20 dak ve 70°C de 120 dakika karıştırılmıştır. Bu süre sonunda oluşan kristaller süzölerek ayrılmış ve kurutulmuştur. Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat elde edilmesinde probertitle karıştırma aşamasında deneysel şartları çizelge 4. 16 da verilmiştir. Her bir denemede elde edilen çözeltiler ve kristaller Ca⁺², Mg⁺², SiO₂, SO₄⁻² ve Cl⁻ bakımından analiz edilmişlerdir. Analiz sonuçları Çizelge 4. 27 de görölmektedir. Çizelge 4. 27 e göre katyonik flokülant kullanılmadığı zaman bile %3 probertit kullanıldığı zaman elde edilen kalsiyum değerleri Şekil 4. 12 ye göre probertit oluşum sınırının altında kalmaktadır.

Çizelge 4. 26 Tüvenan tinkalden boraks pentahidrat elde edilmesinde probertitle karıştırma aşamasında deneysel şartlar

Deney No	Deney şartları		
	Süre, dak	Katyonik flokülant Konsantrasyon (ppm)	Probertit konsantrasyonu %
1	60	5	3
2	60	0,5	3
3	60	0	3

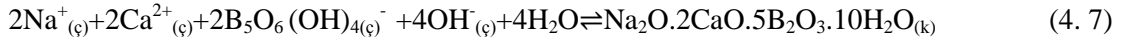
Çizelge 4. 27 Optimum şartlarda tüvenan tinkalden elde edilen çözelti ve kristal analizi

Deney No	Analiz edilen örnek	Analiz yapılan türler (ppm)				
		Ca ⁺²	Mg ⁺²	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	Cl
1	Derişik çözelti	178	32	82	895	212
	Probertitle işlem görmüş çözelti	34	45	107	1040	198
	Zayıf çözelti	36	55	114	1216	242
	Kristal	0,7	≤ 0,005	≤ 0,01	57	4,3
2	Derişik çözelti	163	14	88	844	156
	Probertitle işlem görmüş çözelti	41	24	140	1392	226
	Zayıf çözelti	46	30	154	1573	284
	Kristal	0,36	≤ 0,005	≤ 0,01	96	8,5
3	Derişik çözelti	120	16	120	884	170
	Probertitle işlem görmüş çözelti	23	21	95	960	156
	Zayıf çözelti	26	28	110	1142	170
	Kristal	0,20	≤ 0,005	≤ 0,01	62	7,1

5. SONUÇLAR

5.1 Tinkal Çözeltilerinde Safsızlığa Neden Olabilen Minerallerin Boraks Çözeltilerinde Çözünme Davranışlarının İncelenmesi

Tinkal cevherlerinde tinkal dışında bulunabilen mineraller dolomit, kalsit, üleksit, kolemanit, probertit ve kil mineralleridir. Bütün bu minerallerin 90°C de ve derişik tinkal çözeltilerindeki çözünürlükleri aynı sıcaklıkta saf sudaki çözünürlüklerinden fazladır. Sonuçta hepsi de çözeltiliye Ca^{+2} iyonu vermektedirler. Yapısında $CaCO_3$ yanında $MgCO_3$ bulunan dolomitte çözeltiliye Mg^{+2} hemen hemen geçmemektedir. Ama kil minerallerinden dikkate değer miktarda Mg^{+2} çözeltiliye geçmektedir. Diğer taraftan, 9,4-9,5 civarında bir çözelti pH sı mevcuttur ve bu pH da az da olsa çözelti ortamında $B_5O_6(OH)_4^-$ iyonları vardır ve bu iyonlar aşağıdaki reaksiyona göre probertit oluşturmaktadır.



Deneme sonuçlarına göre, bütün minerallerde tinkal çözeltilerindeki Ca^{+2} konsantrasyonu giderek artmakta, bir maksimumdan geçtikten sonra azalma eğilimi göstermektedir. Üretim sistemlerinde özellikle çözünmeden sonra gelen bağlantı borularında probertit çökelmelerinin olması, Ca^{+2} konsantrasyonunun azalma eğilimin görüldüğü bölgelerde (4. 7) reaksiyonuna göre probertit çökmesi olduğunu göstermektedir.

5. 2 Sentetik olarak Hazırlanan Çözeltilerden ve Tüvenan Tinkalden Elde Edilen Çözeltilerden Kalsiyumun Giderilmesine Yönelik Çalışmalar

Niels ve Kendall tarafından(1962) bir patentli çalışmada Na_2CO_3 ilaveli çözme işlemi sonunda elde edilen 90°C deki berrak çözeltilere %2 kadar probertit aşırı kristali olarak ilave edilmiş ve 15 dak lık bir süre sonunda çözeltideki Ca^{+2} konsantrasyonu 40 ppm seviyesine inmiştir. Bir başka patentli çalışmada (Niels,1961) da aynı çözeltilere ağırlığının %2 si kadar CaCO_3 ilave edilmiş ve burada da Ca^{+2} konsantrasyonu 30-40 ppm seviyesine düşmüştür. İlk patentli çalışmada probertit oluştuğu bilinirken ikincisinin mekanizması bilinmemektedir. Bununla beraber Ca^{+2} iyonlarının kompleksler oluşturarak çözeltide tutulduğu tahmin edilmektedir.

Burada hem boraks dekahidrattan sentetik olarak hazırlanmış Ca^{+2} iyonlarını içeren boraks çözeltisiyle, hem de tüvenan tinkalden elde edilen boraks çözeltisiyle Bölüm 4. 2 de çalışmalar yapılmıştır

1. Na_2CO_3 ile giderim: Tüvenan tinkalden elde edilen %28 lik boraks çözeltilerine ağırlığının %2 si kadar Na_2CO_3 ilave edilerek yapılan Bölüm 4.2.1. deki denemelerde bir kalsiyum giderimi sağlanamamıştır.

2. Kalsit ile giderim: Bölüm 4.2.2 de verilen bu çalışmalarda Eti Maden İşletmelerinde üretilen boraks dekahidrat kullanılarak hazırlanan %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltileri kullanılmıştır. 179 ppm Ca^{+2} içeren bu çözeltilerin 200 mL sine 5 g 100 μm ' lik kalsit ilavesiyle 90°C de ve 60 dak süre ile gerçekleştirilen bu denemelerde karışıma değişik oranlarda Na_2CO_3 de ilave edilmiştir. Çizelge 4. 3 de görüldüğü gibi, kalsitin çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunu Na_2CO_3 içermeyen ortamda 933 ppm' e kadar artırdığı, %1 Na_2CO_3 ilavesinde bu değer 185 ppm' e azaldığı ve bu azalmanın

ortamdaki Na_2CO_3 oranına çalışılan şartlarda bağlı olmadığı bulunmuştur. Fakat CaCO_3 ilavesinin Ca^{+2} giderimi üzerinde azaltıcı bir etkisi görülmemiştir.

3. Dolomit ile giderim: Bölüm 4.2.3 de verilen bu çalışmalarda Eti Maden İşletmelerinde üretilen boraks dekahidrat kullanılarak hazırlanan %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltileri kullanılmıştır. 179 ppm Ca^{+2} ve 75 ppm Mg^{+2} içeren bu çözeltilerin 200 mL sine 5 g 100 μm 'lik dolomit ilavesiyle 90°C de ve 60 dakika süre ile gerçekleştirilen bu denemelerde karışıma değişik oranlarda Na_2CO_3 de ilave edilmiştir. Çizelge 4. 4 de görüldüğü gibi, Na_2CO_3 içermeyen çözeltide dolomitin çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunu 874 ppm' e kadar arttırdığı, %1 Na_2CO_3 ilavesinde bu değer 237 ppm' e kadar azaldığı ve bu azalmanın ortamdaki Na_2CO_3 oranıyla çalışılan şartlarda etkilenmediği bulunmuştur. Mg^{+2} konsantrasyonunda ise hafif bir artma vardır. Ca^{+2} konsantrasyonu üzerinde ise dolomit ilavesinin azaltıcı bir etkisi görülmemiştir.

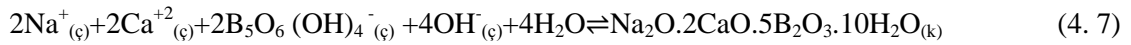
4. Probertit ile giderim: Bölüm 4.2.4 ve 4. 3 de verilen bu çalışmalarda üç optimizasyon çalışması yapılmıştır.

1. Çalışmada Eti Maden İşletmelerinde üretilen boraks dekahidrat kullanılarak 90°C de %28 Na_2CO_3 ve 1000 ppm Ca^{+2} içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 200 mL lik örneklerle yapılan çalışmalarda filtre por boyutu, karıştırma süresi, katyonik flokülant konsantrasyonu ve probertit konsantrasyonu parametre olarak kullanılmıştır. Taguchi Metodu'na göre 16 denemelik bir deney planı kullanılarak yapılan çalışmalarda en küçük en iyi performans kriteri kullanılmıştır. Bu optimizasyonda probertit konsantrasyonu, karıştırma süresi ve por boyutunun etkili ve katyonik flokülant konsantrasyonunun ise etkisiz parametreler olduğu bulunmuştur. Tasarımın optimum şartları 8-12 μm filtre por boyutu, 120 dk karıştırma süresi, 1 ppm katyonik sürfaktant ve % 3 probertit miktarı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda tahmin edilen Ca miktarı 0 ppm ve gözlenen Ca miktarları ise 1,5 ppm ve 1,2 ppm dir. Bu şartlarda Ca giderimi sağlanmıştır.

2. Çalışmada tüvenan tinkalden 90° C de ve 30 dak lık sürede çözünmeyle elde edilen %28 lik boraks çözeltisi kullanılmıştır. Analizde bu çözeltinin başlangıçta 564 ppm Ca⁺² içerdiği bulunmuştur. Taguchi Metoduna göre 16 denemelik bir deney planı hazırlanarak yapılan çalışmalarda en küçük en iyi performans kriteri kullanılmıştır. Bu optimizasyonda probertit konsantrasyonu, karıştırma süresi ve por boyutunun etkili ve katyonik flokülant konsantrasyonunun ise etkisiz parametreler olduğu bulunmuştur. Tasarımın optimum şartları 1-5 µm filtre por boyutu, 180 dk karıştırma süresi, 5 ppm katyonik sürfaktant ve % 3 probertit miktarı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda tahmin edilen Ca miktarı 0 ppm ve gözlenen Ca miktarları ise 1,5 ppm ve 1,2 ppm dir. Bu şartlarda Ca giderimi sağlanmıştır.

3. çalışmada yine tüvenan tinkalden 90°C de ve 30 dak lık sürede çözünmeyle elde edilen %28 lik boraks çözeltisi kullanılmıştır. Analizde bu çözeltinin başlangıçta 234 ppm Ca⁺² içerdiği bulunmuştur. Burada farklı olarak probertit konsantrasyonu, katyonik flokülant konsantrasyonu ve karıştırma süresi parametre olarak seçilmiştir. Taguchi Metoduna göre 16 denemelik bir deney planı hazırlanarak yapılan çalışmalarda en küçük en iyi performans kriteri kullanılmıştır. Bu optimizasyonda kullanılan her üç parametrenin de etkili olduğu bulunmuştur. Tasarımın optimum şartları 180 dk karıştırma süresi, 10 ppm katyonik sürfaktant ve % 3 probertit miktarı olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda tahmin edilen Ca miktarı 0 ppm ve gözlenen Ca miktarları ise 1. 9 ppm ve 2. 5 ppm dir. Bu şartlarda Ca giderimi sağlanmıştır.

Burada her üç optimizasyonda da Ca⁺² iyonları ortamdaki pentaborat iyonları ile etkileşmekte ve



reaksiyonuna göre kristal probertit oluşmakta ve ortama aşırı kristali olarak katılan-125/+177 µm' lik probertitle birlikte çökmektedir.

5.3 Tüvenan Tinkalle Yapılan Çalışmalar

5.3.1 Tüvenan tinkalin doğrudan çözünmesi

Bu çalışmalarda çözme işlemi esnasında karışıma Na_2CO_3 ilave edilmeden 90°C de %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisi elde edilmiştir. Çizelge 4. 23 da görülen analiz değerleri de göstermektedir ki hem çözeltilerde ve hem de kristalde Ca^{+2} değerleri yüksektir. Keza, elde edilen kristallerin Şekil 4. 35 de görülen mikrofotografı da kristallenmenin iyi olduğunu, ancak kristaller üzerinde beyaz bir tabaka oluştuğunu göstermektedir.

5.3.2 Tüvenan tinkalin Na_2CO_3 ile birlikte çözünmesi

Bu çalışmalarda çözme işlemi esnasında karışıma Na_2CO_3 ilave edilerek 90°C de %28 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisi elde edilmiş ve boraks pentahidrat kristalleri bu çözeltinin 70°C ye soğutulmasıyla elde edilmiştir. Çizelge 4. 24 de görüldüğü gibi, Ca^{+2} safsızlığı Na_2CO_3 ın kullanılmadığı Çizelge 4. 23 a göre oldukça daha düşüktür. Bu durum Bölüm 4. 2 de belirtildiği gibi ortama ilave edilen Na_2CO_3 ın kalsit ve dolomit çözünmesini engellemesinden ileri gelmektedir. Bununla beraber, yine de Şekil 4. 36 ve 4. 36 de mikrofotografıları görülen kristallerde Ca^{+2} safsızlığı 200-250 ppm mertebesindedir.

5.3.3 Kalsitle kalsiyum giderimi

Bu çalışmalarda Na_2CO_3 kullanılarak elde edilen 90°C deki %28 lik boraks çözeltilerine ağırlıklarının %2 si kadar $100\mu\text{m}$ ' lik kalsit ilave edilerek 90°C de 60 dak karıştırılmış ve daha sonra süzülerek elde edilen berrak çözeltiden boraks pentahidrat kristallendirilmiştir. Bir denemede elde edilen zayıf çözelti bir sonraki denemede

kullanılarak peş peşe üç deneme yapılmıştır. Çizelge 4. 25 de görülen analiz sonuçlarına göre kristallerin Ca^{+2} içeriği derişik çözelti ve zayıf çözeltiye göre daha düşüktür. Burada kalsitin işlevi tam olarak açıklanamamıştır. Bununla birlikte, Ca^{+2} un çözeltide kompleksler oluşturduğu ve bu komplekslerin probertit oluşumunu engellediği düşünülebilir.

Diğer taraftan, Çizelge 4. 3 de verilen tabloda 179 ppm Ca^{+2} ve değişik oranlarda Na_2CO_3 içeren %28 lik $Na_2B_4O_7$ çözeltileriyle yapılan çalışmada $CaCO_3$ ilavesinin sadece $CaCO_3$ çökmesini önlediği tespit edilmiştir. Buradaki farklılık muhtemelen orijinal derişik tinkal çözeltisinin bileşiminden ileri gelmektedir.

5.3.4 Probertitle kalsiyum giderimi

Bu çalışmalarda Bölüm 4.3 de yapılan optimizasyon çalışmaları sonuçları göz önüne alınarak optimum şartlarda ve optimuma yakın şartlarda 3 deneme yapılmıştır. Bölüm 4.4.4 de Çizelge 4.27 de bu denemeler ile ilgili analiz sonuçları verilmektedir. Buna göre başlangıçta derişik çözeltide 120-178 ppm Ca^{+2} içermekte iken probertitle muameleden sonra Ca^{+2} seviyesi derişik çözeltide 23-41 ppm, zayıf çözeltide 26-46 ppm ve kristallerde 0,2-0,7 ppm olmuştur. Sonuç itibariyle probertit uygulamasıyla 90°C deki tinkal çözeltilerinden yeterli düzeye kadar Ca^{+2} safsızlığının giderilebildiği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alsaran, A., 2001. Dupleks Yüzey İşlemi Uygulanmış Isı 5140 Çeliğinin Yapısal, Mekanik ve Tribolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Erzurum.
- Bor sempozyumu Haziran 2002, "Bildiri Özetleri "Balıkesir, 2002
- Baykal, E.D. 2003. "Hidrotermal ve mikrodalga enerjisiyle, lityum içeren boratlı fosfatlı bileşiklerin sentezlenmesi, kristal yapı ve termokimyasal özelliklerin incelenmesi" Balıkesir Üniversitesi / Eğitim Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans tezi, Balıkesir
- Beşe, V. 2002. Konverter curufundan hidrometalurjik yöntemlerle saf bakır üretimi, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Çırak, M. 2010. Flocculation behavior of two different clay samples from kırka tıncal deposit, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dişli, F. 2010. Üleksitin yüksek sıcaklıklarda karbondioksit ile doyurulmuş sulu ve borakslı çözeltilerde çözünürlük kinetiğinin ve optimizasyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), "kimya sanayi özel ihtisas komisyonu bor çalışma grubu raporu "Ankara, 2006.
- Erkan, N. 2002. Boraks dekahidrat kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Eti maden işletmeleri bor sektör raporu, Ankara, 2013.
- Garrett, D.E. 1998. Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, Academic Press, San Diego, USA.
- Jacobson, C.A. 1961. Boron reactions. Ene. Of chemical reactions. *Reinhold Pub. Co.*, New York, Vol. 1, 657-699.
- Kandilcik, M. 2013. Tıncal mineralinin Amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van

- Karagöz, Ö. 2012. Atık üleksit ile SO₂ tutulmasının optimizasyon ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Korucu, H. 2010. Kükürt dioksit ile doyurulmuş sulara kolemanitin çözünürlüğünün optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Küçük, Ö., 2003. Uleksitten Monosodyum Pentaborat Üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Mullin, J.W. 1993. Crystallization, 3th Ed, Butterworth-Heinemann, London.
- Nies, N.P., and Kendall, K.K., 1962, Production of Sodem Borates, US Patent 3,069,229
- Nies, N.P. 1961, Production of Sodium Borates, US Patent 3,000,701.
- Phadke, M.S., 1989. Quality Engineering Using Roboust Design. Prentice Hall, 61-61-292 p, New Jersey,
- Roy, R.K., 1990. A Primer on the Taguchi Metod. Van Nostrand Reinhold Company, 247, New York, USA
- Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Raporu, ‘‘Bor çalışma grubu raporu ‘‘ Ankara, 2001.
- Şirvancı, M., 1997. Kalite için Deney Tasarımı. Literatür Yayınları, 13-18, İstanbul
- Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt 7 No:2 2013(27-37)
- Tolun, R., Bulutcu, A.N., Türkay, S., 1987. Tinkal konsantresinden borakspentahidrat üretimi için filtre yerine alternatif yöntemler geliştirilmesi, *Araştırma Projesi*, No:199, İ.T.Ü. Malzeme Bilimleri, İstanbul.
- Tavare, N.S. 1993. Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design, Plenum Press
- Temur H., 2004. Sülfürlü ve oksitli bakır cevherlerinden bakır üretimi, Doktora Tezi Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; Erzurum
- Turan, Ö. 2007. Boraks çözeltilerinde probertit çökmesine ultrases dalgalarının etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Url-1; <http://www.mta.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 15.10.2015.
- Url-2; <http://www.etimaden.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 15.10.2015.

Url-3; <http://www.boren.gov.tr/tr>,Erişim Tarihi: 12.10.2015.

Url-4; <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>,Erişim Tarihi: 15.10.2015.

Url-5; <http://www.tubitak.gov.tr> Erişim Tarihi: 02.10.2015.

Ulrich, J. Et al.1997. Effect of Additives on the Crystal Growth Rates: Case Study NaCL, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., Vol.51, No.2, 73-77

Url-7;<http://www.erimaydin.blogspot.com.tr/2012/05/deney-tasariminda-taguchi-yaklasimi.html> Erişim Tarihi: 07. 12. 2015

Yenialaca, Ç. 2009. "Bor ve kullanım alanları" Gazi Üniversitesi / Eğitim Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans tezi, Ankara

Yavaşoğlu, N. 1993. Tinkal mineralinden boraks tuzları üretiminde safsızlık davranışları ve giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

Ek-1

**EKLER
EK 1**

F DAĞILIMI TABLOSU

TABLE A.3a
F Table for $\alpha = 0.01$

V_1	V_2																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞								
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5928	5981	6023	6056	6106	6137	6209	6240	6261	6287	6313	6339	6366								
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39	99.40	99.42	99.43	99.45	99.46	99.47	99.47	99.48	99.49	99.50								
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35	27.23	27.05	26.87	26.69	26.58	26.50	26.41	26.32	26.22	26.13								
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.37	14.20	14.02	13.91	13.84	13.75	13.65	13.56	13.46								
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.89	9.72	9.55	9.45	9.38	9.29	9.20	9.11	9.02								
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.30	7.23	7.14	7.06	6.97	6.88								
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16	6.06	5.99	5.91	5.82	5.74	5.65								
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.26	5.20	5.12	5.03	4.95	4.86								
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.71	4.65	4.57	4.48	4.40	4.31								
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.31	4.25	4.17	4.08	4.00	3.91								
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.01	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60								
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.76	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36								
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.57	3.51	3.43	3.34	3.25	3.17								
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.41	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00								
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.28	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87								
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.16	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75								
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.07	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65								
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	2.98	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57								
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.91	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49								
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.84	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42								
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.79	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36								
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.73	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31								
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.69	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26								
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.64	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21								
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.60	2.54	2.45	2.36	2.27	2.17								
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.81	2.66	2.57	2.50	2.42	2.33	2.23	2.13								
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.78	2.63	2.54	2.47	2.38	2.29	2.20	2.10								

©2001 CRC Press LLC

F Table for $\alpha = 0.05$

V_1	V_2																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25	30	40	60	120	∞								
1	161.5	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	246.0	248.0	249.3	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3								
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.46	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50								
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.63	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53								
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63								
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.03	4.93	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.52	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36								
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.83	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67								
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.40	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23								
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.11	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93								
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.89	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71								
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.73	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54								
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.60	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40								
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.50	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30								
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.41	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21								
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.34	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13								
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.28	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07								
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.23	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01								
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.25	2.18	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96								
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.14	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92								
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88								
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.07	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84								
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81								
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.02	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78								
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.00	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76								
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.97	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73								
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71								
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.94	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69								
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.92	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67								

©2001 CRC Press LLC

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mücahit UĞUR

Doğum Yeri: ELAZIĞ

Doğum Tarihi: 18.01.1990

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Adres: Mustafapaşa mah. Miray sokak No: 28/3 MERKEZ / ELAZIĞ

Tel: 05457862311

E-posta: m.ugur23@hotmail.com

Lise: Elazığ Balakgazi Lisesi 2007

Lisans: Atatürk Üniversitesi 2013